www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 001

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 1994 - تكنولوجيا) (**)

نحل في الماء حجما $V = 44.8\ mL$ من غاز كلور الهيدروجين و هذا الحجم مقاس في الشرطين النظاميين من الضغط و درجة الحرارة ، فنحصل على $200\ mL$ من محلول (A) لحمض كلور الماء .

1- أكتب معادلة التفاعل الكيميائي الحادث بين الماء و غاز كلور الهيدروجين .

2- أحسب قيمة pH المحلول (A) في الدرجة 25°C علما أن HCl حمض قوي .

3- نذيب 1.17 g من كلور الصوديوم في $V_A = 100\ mL$ من المحلول (A) فنحصل على $V_B = 100\ mL$ من محلول (B) :

أ- ما هي قيمة pH المحلول (B) في الدرجة 25°C ؟

ب- أحسب تراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول (B) ؟

يعطى : $M(Na) = 23\ g/mol$ ، $M(Cl) = 35.5\ g/mol$

حل التمرين

1- معادلة التفاعل:

$$HCl + H_2O = H_3O^+ + Cl^-$$

2- قيمة pH المحلول:

HCl حمض قوي وبالتالي:

$$[H_3O^+] = C$$

نحسب التركيز المولي C:

$$C = \frac{n_0(HCl)}{V} = \frac{\frac{V(HCl)}{V_M}}{V} = \frac{V(HCl)}{V \cdot V_M}$$

$$C = \frac{44{,}8 \cdot 10^{-3}}{0{,}2 \times 22{,}4} = 10^{-2} mol/L$$

ومنه:

$$[H_3O^+] = 10^{-2} mol/L .$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = 10^{-2} mol/L$$

3- أ- قيمة الـ pH:

$(H_3O^+ + Cl^-)$: H_3O^+, Cl^- ; $V = 0{,}1L$; $C = 10^{-2} mol/L$ + NaCl (m) → $H_3O^+ Cl^- Na^+$; $V = 0{,}1L$

- عند إضافة NaCl إلى 100mL من المحلول (A) لا يحدث تفاعل وبالتالي لا يحدث تغير في كمية (H_3O^+)، وكون أن حجم المحلول لا يتغير أثناء ذلك، فإن $[H_3O^+]$ لا يتغير أي:

$$[H_3O^+]_B = 10^{-2} mol/L \rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = 2$$

ب- تراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول B:

- المحلول (B) يحتوي على الأفراد الكيميائية التالية:

Na^+، Cl^-، HO^-، H_3O^+

وجدنا سابقا:

$$[H_3O^+] = 10^{-2} mol/L .$$

ومنه:

• $[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]_B}$

• $[Na^+] = \frac{n_B(Na^+)}{V_B} = \frac{n_0(Na^+)}{V_B}$

حيث $n_0(Na^+)$ هي كمية Na^+ الآتية من الكتلة المنحلة من $NaCl$.

- من معادلة انحلال $NaCl$ التالية :

$$NaCl = Na^+ + Cl^-$$

فإن 1mol من $NaCl$ يعطي 1mol من Na^+ وبالتالي كمية $NaCl$ المنحلة مساوية لكمية Na^+ الناتجة عن الانحلال (يمكن إثبات ذلك باستعمال جدول التقدم).

ومنه :

$$n_0(Na^+) = n(NaCl) = \frac{m}{M}$$

$$M(NaCl) = 23 + 35,5 = 58,5\ g/mol$$

$$n(Na^+) = n(NaCl) = \frac{m}{M} = \frac{1,17}{58,5} = 0,02\ mol$$

ومنه :

$$[Na^+] = \frac{0,02}{0,1} = 0,2\ mol/L$$

• $[Cl^-]_B = \frac{n_B(Cl^-)}{V}$

كمية (Cl^-) في المحلول (B) مساوية لكمية (Cl^-) في المحلول (A) (قبل إضافة $NaCl$)، مضاف إليها كمية Cl^- الآتية من كتلة $NaCl$ المنحلة والتي نعتبرها $n_0(Cl^-)$ ، أي :

$$n_B(Cl^-) = n_A(Cl^-) + n_0(Cl^-)$$

ومنه :

$$[Cl^-] = \frac{n(Cl^-) + n_0(Cl^-)}{V_B}$$

بنفس الطريقة المتبعة في تحديد كمية (Na^+) الآتية من كتلة $NaCl$ المنحلة نجد :

$$n_0(Cl^-) = n_a(NaCl) = 0,02\ mol$$

ولدينا :

$$n_A(Cl^-) = CV = 10^{-2} \times 0,1 = 10^{-3}\ mol$$

يصبح لدينا :

$$[Na^+] = \frac{10^{-3} + 0,02}{0,1} = 0,21\ mol/L$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 002

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (*)

أربعة محاليل مائية لها نفس التركيز المولي الابتدائي $C = 10^{-2}$ mol/L هي :

S_1 : محلول حمض كلور الهيدروجين $(H_3O^+ + Cl^-)$.

S_2 : محلول حمض الإيثانويك CH_3COOH .

S_3 : محلول النشادر NH_3 .

S_4 : محلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+ + HO^-)$.

نقيس pH كل محلول عند الدرجة 25°C ، نسجل النتائج التالية من غير ترتيب $pH = 10.6$ ، $pH = 2$ ، $pH = 12$ ، $pH = 3.4$.

1- أرفق كل محلول بقيمة الـ pH الموافقة له و دون النتائج في الجدول التالي :

المحلول	S_1	S_2	S_3	S_4
قيمة الـ pH				

2- أكتب معادلة تفاعل غاز النشادر مع الماء . هل هو تفاعل حمض أساس ؟ اذكر الثنائيتين (أساس/حمض) الداخلتين في التفاعل .

3- مثل جدول التقدم لهذا التفاعل .

4- أوجد العبارات التالية :

أ- عبارة τ_f بدلالة $[HO^-]_f$.

ب- عبارة ثابت الحموضة Ka للثنائية (NH_4^+/NH_3) بدلالة $[HO^-]_f$.

جـ- عبارة ثابت الحموضة Ka للثنائية (NH_4^+/NH_3) بدلالة τ_f .

5- اعتمادا على قيمة pH محلول النشادر المدونة في الجدول السابق بين أن النسبة النهائية للتقدم هي $\tau_f = 4\ \%$.

6- أحسب عند حدوث التوازن الكيميائي تركيز الوسط التفاعلي بكل من NH_4^+ ، NH_3 .

7- أحسب قيمة ثابت الحموضة Ka للثنائية (NH_4^+/NH_3) بطريقتين ثم استنتج قيمة الـ pKa الموافقة .

8- قارن بين الأساسين NH_3 ، CH_3NH_2 من حيث القوة علما أن $pKa(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2) = 10.7$.

يعطى : الجداء الشاردي للماء عند 25ºC : $Ke = 10^{-14}$

حل التمرين

1- إكمال الجدول :

يمكن أن نعتمد في ملء الجدول على ما يلي :

$[H_3O^+]_f = C \rightarrow$ حمض قوي

$[H_3O^+]_f < C \rightarrow$ حمض ضعيف

$[HO^-]_f = C \rightarrow$ أساس قوي

$[HO^-]_f < C \rightarrow$ أساس ضعيف

المحلول	S_1	S_2	S_3	S_4
قيمة الـ pH	2	3.4	10.6	12

2- معادلة تفاعل النشادر مع الماء :

$$NH_{3(g)} + H_2O_{(\ell)} = NH_4^+{}_{(aq)} + HO^-{}_{(aq)}$$

- هذا التفاعل هو تفاعل حمض أساس لأنه حدث فيه تبادل بروتوني كما يلي :

$H_2O = HO^- + H^+$

$NH_3 + H^+ = NH_4^+$

و الثنائيتين (أساس/حمض) الداخلتين في هذا التفاعل هي :

$$(NH_4^+/NH_3) \ , \ (H_2O/HO^-)$$

3- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	NH_3 +	H_2O =	NH_4^+ +	HO^-
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = CV$	بزيادة	0	0
انتقالية	x	$CV - x$	بزيادة	x	x
نهائية	x_f	$CV - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

4- أ- عبارة τ_f بدلالة $[HO^-]_f$:

- $\tau_f = \dfrac{x_f}{x_{max}}$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$[HO^-]_f = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [HO^-]_f .V$$

بفرض أن التفاعل تام يكون في نهاية التفاعل :

$$CV - x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = CV$$

ومنه تصبح عبارة τ_f كما يلي :

$$\tau_f = \frac{[HO^-]V}{CV} \rightarrow \tau_f = \frac{[HO^-]}{C}$$

ب- عبارة ثابت الحموضة Ka بدلالة $[HO^-]_f$:

$$Ka = \frac{[NH_3]_f [H_3O^+]_f}{[NH_4^+]_f} = \frac{[NH_3]_f \frac{Ke}{[HO^-]_f}}{[NH_4^+]_f}$$

اعتماد على جدول التقدم : $[HO^-]_f = \frac{x_f}{V}$ ومنه :

- $[NH_4^+]_f = \frac{n_f(NH_4^+)}{V} = \frac{x_f}{V} = [HO^-]$
- $[NH_3]_f = \frac{CV - x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} = C - [HO^-]$

بالتعويض في عبارة Ka نجد :

$$Ka = \frac{(C - [HO^-]) \frac{Ke}{[HO^-]_f}}{[HO^-]_f}$$

جـ- عبارة Ka بدلالة τ_f :

مما سبق $[HO^-]_f = \tau_f C \leftarrow \tau_f = \frac{[HO^-]}{C}$ بالتعويض في عبارة ثابت الحموضة Ka السابقة نجد :

$$Ka = \frac{(C - \tau_f C)\frac{Ke}{\tau_f C}}{\tau_f C} = \frac{C(1-\tau_f)\frac{Ke}{\tau_f C}}{\tau_f C} = \frac{(1-\tau_f)\frac{Ke}{\tau_f}}{\tau_f C} \rightarrow Ka = \frac{(1-\tau_f)Ke}{\tau_f^2 C}$$

5- إثبات أن $\tau_f = 4\%$:

وجدنا سابقا : $\tau_f = \frac{[HO^-]}{C}$ و منه :

- $pH = 10.6 \rightarrow [H_3O^+]_f = 10^{-10.6} = 2.50.10^{-11}\ mol/L$

$$[HO^-]_f = \frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{2.5.10^{-11}} = 4.0.10^{-4}\ mol/L$$

$$\tau_f = \frac{4.0.10^{-4}}{10^{-2}} = 4.10^{-2} \quad (4\%)$$

6- تراكيز الوسط التفاعل بكل من NH_4^+ ، NH_3 :

اعتمادا على ما سبق :

- $[NH_4^+]_f = [HO^-]_f = 4.0 . 10^{-4}$ mol/L
- $[NH_3]_f = C - [HO^-]_f = 10^{-2} - 4.0 . 10^{-4} = 9.6 . 10^{-3}$ mol/L

7- قيمة Ka :

الطريقة الأولى :

$$Ka = \frac{(1 - \tau_f)\, Ke}{\tau_f^{\,2} C} = \frac{(1 - 0.04) 10^{-14}}{(0.04)^2 . 10^{-2}} = 6 . 10^{-10}$$

الطريقة الثانية :

$$Ka = \frac{[NH_3]_f [H_3O^+]_f}{[NH_4^+]_f} = \frac{9.6 . 10^{-3} . 2.5 . 10^{-11}}{4.0 \;.\; 10^{-4}} = 6 . 10^{-10}$$

قيمة الـ pKa :

$pKa = - \log Ka = 9.2$

8- المقارنة بين الأساسين NH_3 ، CH_3NH_2 من حيث القوة :

$pKa_1(NH_4^+/NH_3) = 9.2$

$pKa_2(CH_3NH_2/CH_3NH_3^+) = 10.7$

$pKa_2 > pKa_1$ إذن الأساس CH_3NH_2 أقوى من NH_3 .

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 003

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (*)

نريد دراسة التفاعل بين 0.1mol من شوارد الإيثانوات CH_3COO^- مع 0.1mol من حمض الميثانويك HCOOH الذي يتم وفق المعادلة :

$$CH_3COO^-_{(aq)} + HCOOH_{(aq)} = CH_3COOH_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)}$$

1- مثل جدول التقدم لهذا التفاعل .

2- أوجد قيمة كسر التفاعل الابتدائي Q_{ri} .

3- أوجد عبارة كسر التفاعل في نهاية التفاعل بدلالة نسبة التقدم النهائي τ_f .

4- علما أن ثابت التوازن الموافق لهذه المعادلة هو K = 13 . استنتج :

- النسبة النهاية لتقدم التفاعل .
- التقدم النهائي .
- التركيب المولي للمزيج عند نهاية التفاعل .

حل التمرين

1- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	CH_3COO^-	$+HCOOH$	$= CH_3COOH$	$+ HCOO^-$
ابتدائية	$x = 0$	0.1	0.1	0	0
انتقالية	x	$0.1 - x$	$0.1 - x$	x	x
نهائية	x_f	$0.1 - x_f$	$0.1 - x_f$	x_f	x_f

2- قيمة كسر التفاعل :

$$Qr_i = \frac{[CH_3COOH]_0 [HCOO^-]_0}{[CH_3COO^-]_0 [HCOOH]_0} = \frac{\frac{n_0(CH_3COOH)}{V} \frac{n_0(HCOO^-)}{V}}{\frac{n_0(CH_3COO^-)}{V} \frac{n_0(HCOOH)}{V}}$$

$$Qr_i = \frac{n_0(CH_3COOH)\, n_0(HCOO^-)}{n_0(CH_3COO^-)\, n_0(HCOOH)} = \frac{0.0}{0.1.0.1} = 0$$

3- عبارة كسر التفاعل K بدلالة نسبة التقدم النهائي τ_f :

اعتمادا على ما سبق يمكن كتابة :

$$K = \frac{n_f(CH_3COOH).n_f(HCOO^-)}{n_f(CH_3COO^-).n_f(HCOOH)}$$

باعتبار التفاعل تام يكون :

$$0.1 - x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = 0.1 \text{ mol}$$

لدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} \rightarrow x_f = \tau_f . x_{max} \rightarrow x_f = 0.1\tau_f$$

من جدول التقدم :

- $n_f(CH_3COOH) = x_f = 0.1\ \tau_f$
- $n_f(HCOO^-) = x_f = 0.1\ \tau_f$
- $n_f(CH_3COO^-) = 0.1 - x_f = 0.1 - 0.1\tau_f = 0.1\ (1 - \tau_f)$
- $n_f(HCOOH) = 0.1 - x_f = 0.1 - 0.1\tau_f = 0.1\ (1 - \tau_f)$

بالتعويض في عبارة K نجد :

$$K = \frac{0.1\tau_f \ .0.1\tau_f}{0.1(1-\tau_f)\ .0.1(1-\tau_f)} \quad \rightarrow \quad K = \frac{\tau_f^{\ 2}}{(1-\tau_f)^2}$$

<u>4- نسبة التقدم النهائي :</u>

اعتمادا على ما سبق يكون :

$$K = \frac{\tau_f^{\ 2}}{(1-\tau_f)^2} = 13 \quad \rightarrow \quad \frac{\tau_f}{(1-\tau_f)} = \sqrt{13} = 3.60$$

$\tau_f = 3.60\ (\ 1 - \tau_f)$

$\tau_f = 3.60 - 3.60\tau_f$

$$4.60\ \tau_f = 3.60 \ \rightarrow \ \tau_f = \frac{3.60}{4.60} = 0.78$$

<u>التقدم النهائي :</u>

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} \ \rightarrow \ x_f = \tau_f\ x_{max}$$

$x_f = 0.1\ .\ 0.78 = 0.078\ mol$

<u>- التركيب المولي للمزيج عند نهاية التفاعل :</u>

اعتمادا على جدول التقدم يكون :

- $n_f(CH_3COOH) = x_f = 0.078\ mol$
- $n_f(HCOO^-) = x_f = 0.078\ mol$
- $n_f(CH_3COO^-) = 0.1 - x_f = 0.1 - 0.078 = 0.022\ mol$
- $n_f(HCOOH) = 0.1 - x_f = 0.1 - 0.078 = 0.022\ mol$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 004

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (*)

نحضر مزيج (S) حجمه V بمزج $n_1 = 10^{-3}$ mol من حمض الإيثانويك مع $n_2 = 10^{-3}$ mol من النشادر في الماء المقطر فيحدث تحول كيميائي ينمذج بالمعادلة الكيميائية :

$$CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + NH_4^+{}_{(aq)}$$

1- مثل جدول التقدم لهذا التفاعل .

2- أوجد عبارة كسر التفاعل في الحالة النهائية Q_{rf} بدلالة pKa_1 ، pKa_2 ، ثم أحسب قيمته . ماذا تستنتج ؟

يعطى :

$$pKa_1(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4.8 \quad , \quad pKa_2(NH_4^+/NH_3) = 9.2$$

3- أوجد عبارة كسر التفاعل في الحالة النهائية بدلالة التقدم النهائي x_f .

4- أوجد نسبة التقدم النهائي τ_f للتفاعل ، هل تتفق النتيجة مع جواب السؤال (2) .

حل التمرين

1- جدول التقدم:

	الحالة	CH_3COOH +	NH_3	= CH_3COO^- +	NH_4^+
ابتدائية	$x=0$	10^{-3}	10^{-3}	0	0
انتقالية	x	$10^{-3}-x$	$10^{-3}-x$	x	x
نهائية	x_f	x_f	$10^{-3}-x_f$	x_f	x_f

2- عبارة Q_{rf} بدلالة Ka_1، Ka_2:

$$Q_{rf}=\frac{[CH_3COO^-]_f\cdot[NH_4^+]_f}{[CH_3COOH]_f[NH_3]_f}$$

نضرب ونقسم على $[H_3O^+]$ نجد:

$$Q_{rf}=\frac{[CH_3COO^-]_f[NH_4^+]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]_f[NH_3]\cdot[H_3O^+]}$$

$$Q_{rf}=Ka_1\cdot\frac{1}{Ka_2}$$

$$Q_r=\frac{Ka_1}{Ka}=\frac{10^{-pKa_1}}{10^{-pKa_2}}$$

قيمة Q_{rf}:

$$Q_{rf}=\frac{10^{-4,8}}{10^{-9,2}}=2,51\cdot10^{4}$$

نلاحظ أن $Q_{rf}>10^4$ و نستنتج أن التفاعل المنمذج بالمعادلة السابقة تام

3- عبارة Q_{rf} بدلالة x_f و V:

واعتمادا على جدول التقدم

$$Q_{rf} = \frac{\frac{x_f}{V} \cdot \frac{x_f}{V}}{\frac{10^{-3}-x_f}{V} \cdot \frac{10^{-3}-x_f}{V}}$$

$$Q_{rf} = \frac{x_f^2}{(10^{-3}-x_f)^2}$$

4- نسبة التقدم النهائي:

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$$

- نحسب أولا x_f:

من عبارة Q_{rf} السابقة:

$$\frac{x_f^2}{(10^{-3}-x_f)^2} = 2{,}5 \cdot 10^4$$

بجذر الطرفين:

$$\frac{x_f}{10^{-3}-x_f} = 158{,}11$$

$$x_f = 158{,}11 \cdot 10^{-3} - 158{,}11 x_f$$

$$159{,}11 x_f = 158{,}11 \cdot 10^{-3}$$

$$x_f = \frac{158{,}11 \cdot 10^{-3}}{159{,}11} \simeq 10^{-3}\,mol$$

- من جدول التقدم وبفرض التفاعل التام:

$$10^{-3} - x_{max} = 0 \longrightarrow x_{max} = 10^{-3}\,mol$$

اذن:

$$\tau_f = \frac{10^{-3}}{10^{-3}} = 1$$

اذن التفاعل المنمذج بالمعادلة السابقة هو تفاعل تام.

فهو نفس الجواب المتحصل عليه في السؤال 2.

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

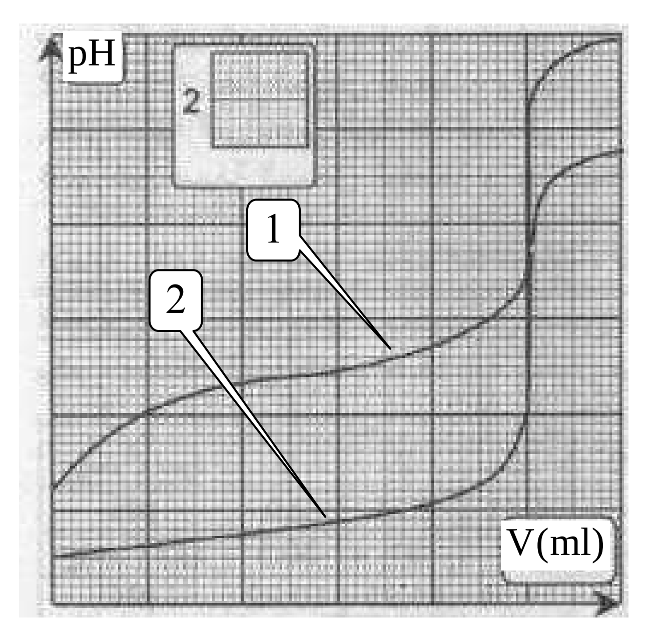
3AS U04 - Exercice 005

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 1996 - ع د - جنوب) (**)

يمثل أحد المنحنيين المرفقين تغير pH مزيج ناتج عن معايرة محلول (A) بمحلول (B) بدلالة حجم المحلول (B) المضاف .



1- حدد الطبيعة (حمض أم أساس) لكل من (A) ، (B) .

2- إذا كان $[H_3O^+] = 0.1 \, mol/L$ للمحلول (A) ، ما هو من بين المنحنيين ، المنحنى الموافق لهذه المعايرة ؟ علل .

3- أوجد قيمة الـ pH عند نقطة التكافؤ و ما يمكن قوله عن (B) ؟

4- إذا كان pH المحلول (B) عند الدرجة 25°C هو 11.2 و كانت نسبة التقدم النهائي فيه $\tau_f = 1.6\%$ ، فأوجد كمية مادة النوع الكيميائي المنحل في 20 mL من (B) .

حل التمرين

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 006

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2008 – علوم تجريبية) (**)

I- ننمذج التحول الكيميائي المحدود لحمض الإيثانويك (حمض الخل) مع الماء بتفاعل كيميائي معادلته :

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

1- أعط تعريفا للحمض وفق نظرية برونشتد .
2- أكتب الثنائيتين (أساس/ حمض) الداخلتين في التفاعل الحاصل .
3- أكتب عبارة ثابت التوازن K الموافق للتفاعل الكيميائي السابق .

II- نحضر محلولا مائيا لحمض الإيثانويك حجمه $V = 100\ mL$ ، و تركيزه المولي $C = 2.7 . 10^{-3}\ mol/L$ ، و قيمة الـ pH له في الدرجة 25°C تساوي 3.7 .

1- استنتج التركيز المولي النهائي لشوارد الهيدرونيوم في محلول حمض الإيثانويك .
2- انشئ جدولا لتقدم التفاعل ، ثم أحسب كلا من التقدم النهائي x_f و التقدم الأعظمي x_{max} .
3- أحسب قيمة النسبة النهائية (τ_f) لتقدم التفاعل . ماذا تستنتج ؟
4- أحسب :
أ- التركيز المولي النهائي لكل من (CH_3COO^-) و (CH_3COOH) .
ب- قيمة pKa للثنائية (CH_3COOH/CH_3COO^-) ، و استنتج النوع الكيميائي المتغلب في المحلول الحمضي . برر أجابتك .

حل التمرين

I -1- تعريف الحمض وفق نظرية برونشتد :

الحمض هو كل فرد كيميائي جزيئيا كان أم شارديا قادر إلى إعطاء بروتون هيدروجين H^+ أو أكثر خلال تفاعل كيميائي .

2- الثنائيتين (أساس/حمض) الداخلتين في التفاعل :

(CH_3COOH/CH_3COO^-) , (H_3O^+/H_2O)

3- عبارة ثابت التوازن K :

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f}$$

II-1- التركيز النهائي لـ H_3O^+ :

$$pH = 3.7 \rightarrow [H_3O^+]_f = 10^{-3.7} = 2.10^{-4}\ mol/L$$

- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	CH_3COOH +	H_2O	$= CH_3COO^-$ +	H_3O^+
ابتدائية	$x = 0$	$2.7 \cdot 10^{-4}$	بزيادة	0	0
انتقالية	x	$2.7 \cdot 10^{-4} - x$	بزيادة	x	x
نهائية	x_f	$2.7 \cdot 10^{-4} - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

$n_0(CH_3COOH) = CV = 2.7 \cdot 10^{-3} \cdot 0.1 = 2.7 \cdot 10^{-4}\ mol/L$

التقدم النهائي :

اعتمادا على جدول التقدم يكون :

$$[H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [H_3O^+]_f .V$$

$x_f = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 0.1 = 2 \cdot 10^{-5}\ mol$

- نسبة التقدم النهائي :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$$

بفرض أن التفاعل تام يكون :

$2.7 \cdot 10^{-4} - x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = 2.7 \cdot 10^{-4}\ mol/L$

إذن :

$$\tau_f = \frac{2.10^{-5}}{2.7.10^{-4}} = 0.074 \quad (7.4\%)$$

3- الاستنتاج :

$\tau_f < 1$ ، نستنتج أن انحلال CH_3COOH في الماء غير تام و أن الحمض CH_3COOH ضعيف .

4- أ- التركيز المولي النهائي لكل من CH_3COO^- ، CH_3COOH :

اعتمادا على جدول التقدم :

- $$[CH_3COO^-]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{2.10^{-5}}{0.1} = 2.10^{-4}\ mol/L$$
- $$[CH_3COOH]_f = \frac{2.7.10^{-3}.0.1 - x_f}{V} = \frac{2.7.10^{-4} - 2.10^{-5}}{0.1} = 2.5\ .\ 10^{-3}\ mol/L$$

ب- قيمة pKa الثنائية (CH_3COOH/CH_3COO^-) :

$$Ka = \frac{[CH_3COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f}$$

$$Ka = \frac{2.10^{-4} . 2.10^{-4}}{2.5.10^{-3}} = 1.6.10^{-5}$$

$pKa = - \log Ka = 4.8$

- النوع الكيميائي الغالب :

$pH = 3.7\ ,\ pKa = 4.8 \rightarrow pH < pKa$

إذن النوع الكيميائي المتغلب هو الحمض CH_3COOH .

تمارين مقترحة

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

3AS U04 - Exercice 007

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2008 – رياضيات) (**)

نعتبر محلولا مائيا لحمض الإيثانويك حجمه $V = 100\ mL$ و تركيزه المولي $C = 1.0 . 10^{-2}\ mol/L$. نقيس الناقلية G لهذا المحلول في الدرجة $25°C$ بجهاز قياس الناقلية ، ثابت خليته $k = 1.2 . 10^{-2}\ m$ فكانت النتيجة $G = 1.92 . 10^{-4}\ S$.

1- أحسب كتلة الحمض النقي المنحلة في الحجم V من المحلول .

2- أكتب معادلة التفاعل المنمذج لانحلال حمض الإيثانويك في الماء .

3- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل . عرف التقدم الأعظمي x_{max} و عبر عنه بدلالة التركيز C للمحلول و حجمه V .

4- أ) أعط عبارة الناقلية النوعية σ للمحلول :

- بدلالة الناقلية G للمحلول و الثابت k للخلية .

- بدلالة التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ ، و الناقلية المولية الشاردية $\lambda(H_3O^+)$ و الناقلية المولية الشاردية $\lambda(CH_3COO^-)$ (نهمل التشرد الذاتي للماء) .

ب) استنتج عبارة $[H_3O^+]_f$ في الحالة النهائية (حالة التوزان) بدلالة G ، k ، $\lambda(H_3O^+)$ ، $\lambda(CH_3COO^-)$. أحسب قيمته .

جـ) استنتج قيمة pH المحلول .

5) أوجد عبارة كسر التفاعل Q_{rf} في الحالة النهائية (حالة التوازن) بدلالة $[H_3O^+]_f$ و التركيز C للمحلول . ماذا يمثل Q_{rf} في هذه الحالة ؟

6) أحسب pka للثنائية (CH_3COOH/CH_3COO^-) .

يعطى : $M(O) = 16\ g/mol$ ، $M(H) = 1\ g/mol$ ، $M(C) = 12\ g/mol$

$\lambda(H_3O^+) = 35\ mS.m^2.mol^{-1}$, $\lambda(CH_3COO^-) = 4.1\ mS.m^2.mol^{-1}$, $Ke = 10^{-14}$

حل التمرين

1- كتلة الحمض النقي المنحلة :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{M}}{V} = \frac{m}{VM} \rightarrow m = CVM$$

- $M(CH_3COOH) = 60\ g/mol$
- $m = 10^{-2} . 0.1 . 60 = 0.06\ g$

2- معادلة التفاعل :

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

3- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	CH_3COOH +	H_2O	= CH_3COO^- +	H_3O^+
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = CV$	بزيادة	0	0
انتقالية	x	$CV - x$	بزيادة	x	x
نهائية	x_f	$CV - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

- تعريف التقدم الأعظمي :

التقدم الأعظمي x_{max} هو قيمة التقدم x عندما تتفاعل كل كمية الحمض و عليه :

$$n_0 - x_{max} = 0 \ \rightarrow \ x_{max} = n_0 = CV$$

4- أ- عبارة δ بدلالة G :

$$\sigma = \frac{G}{K}$$

ب- عبارة δ بدلالة $[H_3O^+]$ ، $\lambda(H_3O^+)$ ، $\lambda(CH_3COO^-)$:

$$\sigma = \lambda(CH_3COO^-)[CH_3COO^-] + \lambda(H_3O^+)[H_3O^+]$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$[H_3O^+] = \frac{x}{V}$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{x}{V} \ \rightarrow \ [H_3O^+] = [CH_3COO^-]$$

ومنه يمكن كتابة :

$$\sigma = \lambda(CH_3COO^-)[H_3O^+] + \lambda(H_3O^+)[H_3O^+]$$
$$\sigma = (\lambda(CH_3COO^-) + \lambda(H_3O^+))[H_3O^+]$$

ب- عبارة $[H_3O^+]_f$ في الحالة النهائية بدلالة G ، K ، $\lambda(H_3O^+)$ ، $\lambda(CH_3COO^-)$:

مما سبق يمكن كتابة :

$$\sigma_f = \frac{G}{K}$$
$$\sigma_f = (\lambda(CH_3COOH) + \lambda(H_3O^+))[H_3O^+]_f$$

ومنه :

$$(\lambda(CH_3COOH) + \lambda(H_3O^+))[H_3O^+]_f = \frac{G}{K}$$
$$[H_3O^+]_f = \frac{G}{K\,(\lambda(CH_3COO^-) + \lambda(H_3O^+))}$$
$$[H_3O^+]_f = \frac{1.92\ .\ 10^{-4}}{1.2.10^{-2}\ (4.1.10^{-3} + 35.10^{-3})} = 0.4\ mol/m^3 = 4.10^{-4}\ mol/L$$

قيمة الـ pH :

$$pH = -\log[H_3O^+]$$
$$pH = -\log(4\ .\ 10^{-4}) = 3.4$$

5- عبارة كسر التفاعل Q_{rf} بدلالة $[H_3O^+]_f$ و التركيز C :

$$Q_{rf} = \frac{[CH_3COO^-]_f\,[H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f}$$

- اعتمادا على جدول التقدم :

- $[H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V}$
- $[CH_3COO^-]_f = \frac{x_f}{V} = [H_3O^+]_f$
- $[CH_3COOH]_f = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV}{V} - \frac{x_f}{V} = C - [H_3O^+]_f$

بالتعويض في عبارة Q_{rf} نجد :

$$Q_{rf} = \frac{[H_3O^+]_f\,[H_3O^+]_f}{C - [H_3O^+]_f} = \frac{[H_3O^+]_f^{\,2}}{C - [H_3O^+]_f}$$

- يمثل Q_{rf} في هذه الحالة ثابت الحموضة Ka للثنائية (CH_3COOH/CH_3COO^-) أي :

$$Q_{rf} = Ka(CH_3COOH/CH_3COO^-)$$

6- pKa الثنائية (CH_3COOH/CH_3COO^-) :

$$Ka = Q_{rf} = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C - [H_3O^+]_f}$$

$$Ka = \frac{(4.10^{-4})^2}{10^{-2} - 4.10^{-4}} = 1.66.10^{-5}$$

$$pKa = - \log Ka = - \log(1.66 \,.\, 10^{-5}) \approx 4.8$$

تمارين مقترحة

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

3AS U04 - Exercice 008

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2008 – رياضيات) (**)

I- نأخذ محلولا مائيا (S_1) لحمض البنزويك $C_6H_5\text{-}COOH$ تركيزه المولي $C_1 = 1.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L . نقيس عند التوازن في الدرجة 25°C ناقليته النوعية فنجدها $\sigma = 0.86 \cdot 10^{-2}\ S.m^{-1}$.

1- أكتب معادلة التفاعل المنمذج لتحول حمض البنزويك في الماء .

2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل .

3- أحسب التراكيز المولية للأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول (S_1) عند التوازن .

تعطى الناقلية المولية للشاردة H_3O^+ و الشاردة $C_6H_5COO^-$:

$\lambda(C_6H_5COO^-) = 3.24 \cdot 10^{-3}\ S.m^2.mol^{-1}$, $\lambda(H_3O^+) = 35.0 \cdot 10^{-3}\ S.m^2.mol^{-1}$ (نهمل التشرد الذاتي للماء) .

4- أوجد النسبة النهائية τ_{1f} لتقدم التفاعل . ماذا تستنتج ؟

5- أحسب ثابت التوازن الكيميائي K_1 .

II- نعتبر محلولا مائيا (S_2) لحمض الساليسيليك ، الذي يمكن أن نرمز له (HA) ، تركيزه المولي $C_1 = C_2$ و له $pH = 3.2$ في الدرجة 25°C .

1- أوجد النسبة النهائية τ_{2f} لتقدم تفاعل حمض الساليسيليك مع الماء .

2- قارن بين τ_{1f} و τ_{2f} . استنتج أي الحمضين أقوى .

حل التمرين

1- معادلة التفاعل :

$$C_6H_5COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = C_6H_5COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

2- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	C_6H_5COOH +	H_2O	= $C_6H_5COO^-$ +	H_3O^+
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = CV$	بزيادة	0	0
انتقالية	x	$CV - x$	بزيادة	x	x
نهائية	x_f	$CV - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

3- التراكيز المولية عند التوازن :

الأفراد : H_2O ، H_3O^+ ، HO^- ، $C_6H_5COO^-$ ، C_6H_5COOH .

نحسب أولا $[H_3O^+]_f$ اعتمادا على قيمة σ :

$$\sigma = \lambda(C_6H_5COO^-)[C_6HCOO^-]_f + \lambda(H_3O^+)[H_3O^+]_f$$

اعتمادا على جدول التقدم :

- $[H_3O^+]_f = \dfrac{x_f}{V}$
- $[CH_3COO^-]_f = \dfrac{x_f}{V} \rightarrow [CH_3COO^-]_f = [H_3O^+]_f$

و منه :

$$\sigma = \lambda(C_6H_5COO^-)[H_3O^+]_f + \lambda(H_3O^+)[H_3O^+]_f$$

$$\sigma = (\lambda(C_6H_5COO^-) + \lambda(H_3O^+))[H_3O^+]_f$$

$$[H_3O^+]_f = \frac{\delta}{\lambda(C_6H_5COO^-) + \lambda(H_3O^+)}$$

- $[H_3O^+]_f = \dfrac{0.86.10^{-2}}{3.24.10^{-3} + 35\ .10^{-3}} = 0.225\, mol/m^3 = 2.25.10^{-4}\ mol/L$
- $[C_6H_5COO^-]_f = [H_3O^+]_f \rightarrow [CH_3COO^-]_f = 2.25.10^{-4}\ mol/L$

$$\bullet\ [HO^-]_f = \frac{Ke}{[H_3O^+]} \rightarrow [HO^-]_f = \frac{10^{-14}}{2.25.10^{-4}} = 4.44.10^{-11}\ mol/L$$

و اعتمادا على جدول التقدم كذلك :

$$\bullet\ [C_6H_5COOH]_f = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV}{V} - \frac{x_f}{V} \rightarrow [C_6H_5COOH] = C - [H_3O^+]_f$$

$$[C_6H_5COOH]_f = 10^{-2} - 2.25.10^{-4} = 9.8.10^{-3}\ mol/L$$

4- نسبة التقدم النهائي :

$$\tau_{f1} = \frac{x_{f1}}{x_{max1}}$$

لدينا سابقا :

$$[H_3O^+]_{f1} = \frac{x_{f1}}{V} \rightarrow x_{f1} = [H_3O^+]_{f1}\ V$$

من جدول التقدم و بفرض أن التفاعل تام :

$$n_0 - x_{max1} = 0 \rightarrow x_{max1} = n_0 = C_1V$$

ومنه يصبح :

$$\tau_{f1} = \frac{[H_3O^+]_{f1} V}{C_1V} \rightarrow \tau_{f1} = \frac{[H_3O^+]_{f1}}{C_1}$$

$$\tau_{f1} = \frac{2.25.10^{-4}}{10^{-2}} = 2.25.10^{-2}\ \ (2.25\%)$$

الاستنتاج :

$\tau_{f1} < 1$ ، نستنتج أن انحلال الحمض C_6H_5COOH في الماء هو تفاعل غير تام و أن هذا الحمض C_6H_5COOH ضعيف .

5- ثابت التوازن K :

$$K = \frac{[C_6H_5COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[C_6H_5COOH]_f} \rightarrow K = \frac{2.25.10^{-4} . 2.25.10^{-4}}{9.8\ .10^{-3}} = 5.17.10^{-6}$$

II- 1- النسبة النهائية للتقدم :

مما سبق يمكن كتابة العلاقة التالية :

$$\tau_{f2} = \frac{[H_3O^+]_{f2}}{C_2}$$

$$pH = 3.2 \rightarrow [H_3O^+]_f = 10^{-3.2} = 6.30.10^{-4}\ mol/L$$

$$C_2 = C_1 = 10^{-2}\ mol/L$$

$$\tau_{f2} = \frac{6.30 . 10^{-4}}{10^{-2}} = 6.30 . 10^{-2} \quad (6.3\%)$$

المقارنة بين τ_{f1} ، τ_{f2} :

$\tau_{f1} = 2.25 . 10^{-2}$
$\tau_{f2} = 6.30 . 10^{-2}$

نلاحظ أن $\tau_{f1} < \tau_{f2}$ هذا يعني أن حمض الساليسيك تفككه أكبر من تفكك حمض البنزويك و عليه فحمض الساليسيك أقوى من حمض البنزويك .

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 009

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2011 - رياضيات) (**)

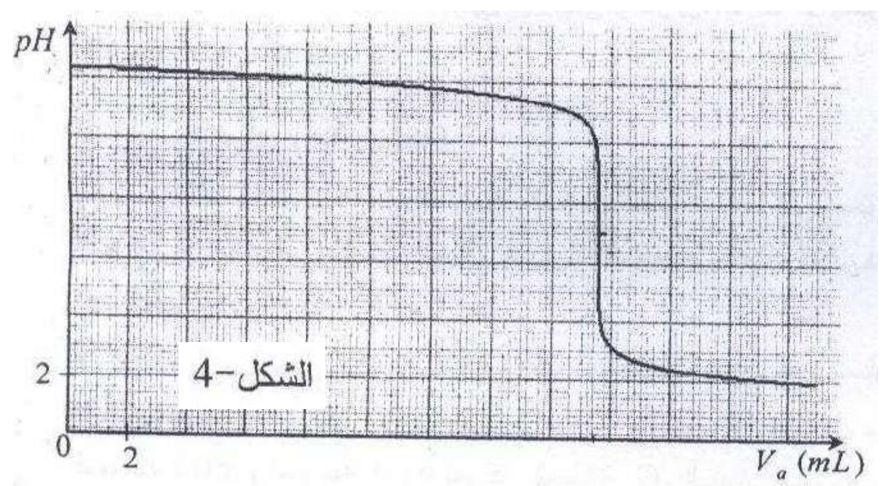
عينة مخبرية S_0 لمحلول هيدروكسيد الصوديوم تحمل المعلومات التالية : %27 و d = 1.3

1- أ- بين بالحساب أن التركيز المولي للمحلول يقارب $C_0 = 8.8\ mol.L^{-1}$.

ب- ما هو حجم محلول حمض كلور الهيدروجين الذي تركيزه المولي $C_a = 0.10\ mol.L^{-1}$ اللازم لمعايرة $V_0 = 10\ mL$ من العينة المخبرية .

جـ- هل يمكن تحقيق هذه المعايرة بسهولة ؟ علل .

2- نحضر محلولا S بتمديد العينة المخبرية 50 مرة . صف البروتوكول التجريبي الذي يسمح بتحضير 500 mL من المحلول S .



3- نأخذ بواسطة ماصة حجما $V_b = 10.0\ mL$ من المحلول S ، نضع مسبار جهاز الـ pH- متر في البيشر و نضيف إليه كمية مناسبة من الماء المقطر تجعل المسبار مغمورا بشكل ملائم . نقيس قيمة الـ pH ، بعدها نسكب بواسطة سحاحة حجما من المحلول الحمضي ثم نعيد قياس الـ pH .

نكرر العملية ، مما يسمح لنا برسم المنحنى البياني (الشكل-4) .

أ- كيف نضع مسبار الـ pH- متر حتى يكون مغمورا بشكل ملائم ؟ لماذا ؟

ب- أكتب المعادلة المنمذجة للتحول الحادث أثناء المعايرة .

جـ- عين الإحداثيين $(V_{aE}\ ,\ pH_E)$ لنقطة التكافؤ E مع ذكر الطريقة المتتبعة .

د- استنتج التركيز المولي للعينة المخبرية .

$M(Na) = 23\ g.mol^{-1}\ ;\ M(O) = 16\ g.mol^{-1}\ ;\ M(H) = 1\ g.mol^{-1}$

حل التمرين

1- أ- التركيز المولي للمحلول :

$$C_0 = \frac{10.d.P}{M} = \frac{10 \ . \ 1.3 \ . \ 27}{40} = 8.8 \ \text{mol/L}$$

ب- حجم محلول HCl اللازم للمعايرة :

عند التكافؤ :

$$C_0V_0 = C_aV_{aE} \rightarrow V_{aE} = \frac{C_0V_0}{C_a}$$

$$V_{aE} = \frac{8.8 . 0.01}{0.10} = 0.880\,L = 880\,mL$$

جـ- لايمكن تحقيق المعايرة بسهولة لأن حجم المحلول الحمضي اللازم للمعايرة كبير جدا مقارنة مع الحجم الذي يمكن أن تحتويه السحاحة .

2- البروتوكول التجريبي :

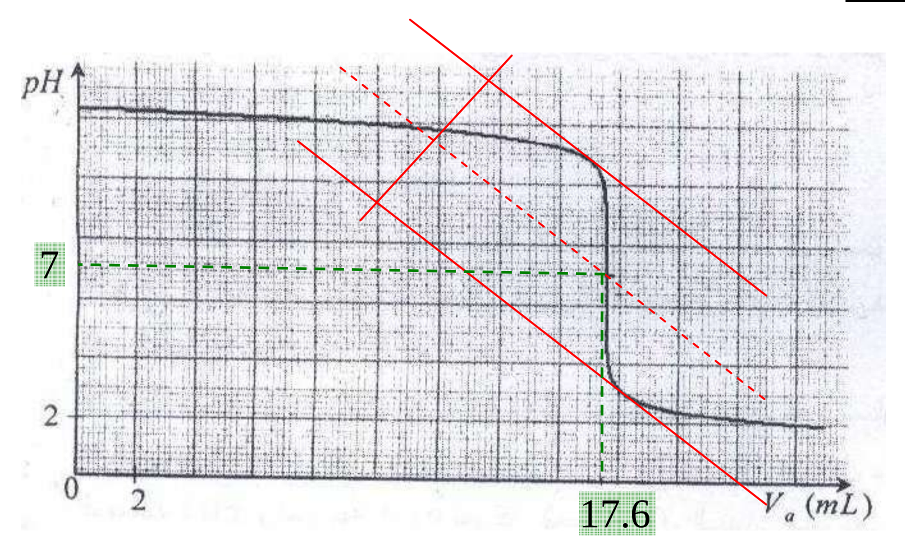
نأخذ بواسطة ماصة 100 mL ، الحجم V_0 = 10 mL من العينة المخبرية و نضعها في الحوجلة العيارية 500 mL ثم نكمل الحجم بالماء المقطر إلى الخط العياري (التدريجة 500) ، بعدها نرج المحلول حتى يتجانس أو نخلطه بقضيب زجاجي .

3- أ- حتى يكون المسبار مغمور بشكل ملائم في البيشر يجب أن يوضع عموديا و ذلك لتجنب إتلافه من طرف المخلاط المغناطيسي أو اصطدامه بالوعاء بسبب ارتجاج الوعاء إذا كان موضوع فوق المرج .

ب- معادلة التفاعل :

$$H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = 2H_2O_{(\ell)}$$

جـ- إحداثيي نقطة التكافؤ :



باستعمال طريقة المماسات المتوازية المبينة في الشكل السابق :

نجد : ($V_{aE} = 17.6\ mL$, $pH = 7$)

د- التركيز المولي للمحلول (S) الممدد عند التكافؤ :

عند التكافؤ :

$$C_bV_b = C_aV_{aE} \rightarrow C_b = \frac{C_a\ V_{aE}}{V_b}$$

$$C_b = \frac{0.1.17.6.10^{-3}}{10.10^{-3}} = 0.176\ mol/L$$

و بما أن هذا المحلول مدد 50 مرة يكون :

$$C_b = \frac{C_0}{50} \rightarrow C_0 = 50\,C_b = 50.\ 0.176 = 8.8\ mol/L$$

و هو التركيز المولي للعينة المخبرية قبل التمديد .

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 010

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2013 - علوم تجريبية) (**)

نحضر محلول (S) لحمض الإيثانويك CH_3COOH حجمه V ، تركيزه المولي : $C = 1.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L ، نقيس الناقلية الكهربائية النوعية σ للمحلول (S) في درجة حرارة 25°C فكانت : $\sigma = 16.0\ mS.m^{-1}$.

1- أكتب معادلة التفاعل المنمذجة لانحلال حمض الإيثانويك في الماء .

2- جد عبارة $[H_3O^+_{(aq)}]_f$ في المحلول (S) بدلالة σ ، $\lambda(CH_3COO^-)$ ، $\lambda(H_3O^+)$ حيث : λ الناقلية النوعية المولية الشاردية ، ثم أحسبه .

3- بين أن قيمة الـ pH للمحلول هي 3.4 .

4- نعاير حجما V_a من المحلول السابق (S) بواسطة محلول هيدروكسيد البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)})$ تركيزه المولي : $C_b = 2.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L .

قبل عملية المعايرة ، كانت النسبة : $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH_{(aq)}]} = 41.43.10^{-3}$ ، و أثناء المعايرة عند إضافة $V_b = 10$ mL ، أصبحت النسبة $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH_{(aq)}]} = 1$

أ- استنتج قيمة Ka ثابت الحموضة للثنائية $(CH_3COOH_{(aq)}/CH_3COO^-_{(aq)})$.

ب- احسب قيمة V_a .

المعطيات : $\lambda(CH_3COO^-) = 4.1\ mS.m^2.mol^{-1}$ ، $\lambda(H_3O^+) = 35.0\ mS.m^2.mol^{-1}$.

حل التمرين

1- معادلة التفاعل :

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

2- عبارة $[H_3O^+]$ بدلالة σ ، $\lambda(CH_3COO^-)$ ، $\lambda(H_3O^+)$:

- تمثيل جدول التقدم

		CH_3COOH +	H_2O =	CH_3COO^- +	H_3O^+
الابتدائية	$x=0$	$n_0 = C_2V_2$	بزيادة	0	0
الانتقالية	x	$C_2V_2 - x$	بزيادة	x	x
النهائية	x_f	$C_2V_2 - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

الشوارد الموجودة في الوسط التفاعلي هي : H_3O^+ ، CH_3COO^- مع اهمال HO^- ، لذا يكون :

$$\sigma = \lambda(CH_3COO^-)[CH_3COO^-]_f + \lambda(H_3O^+)[H_3O^+]$$

اعتمادا على جدول التقدم :

- $[H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V}$

- $[CH_3COO^-]_f = \frac{x_f}{V} = [H_3O^+]_f$

$$\sigma = \lambda(CH_3COO^-)[H_3O^+] + \lambda(H_3O^+)[H_3O^+]$$

$$\sigma = (\lambda(CH_3COO^-) + \lambda(H_3O^+))[H_3O^+]_f$$

$$[H_3O^+]_f = \frac{\sigma}{\lambda(CH_3COO^-) + \lambda(H_3O^+)}$$

$$[H_3O^+]_f = \frac{16\times10^{-3}}{4,1\times10^{-3} + 35\times10^{-3}} = 0,41\ mol/m^3 = 4,1\times10^{-4}\ mol/L$$

3- اثبات أن $pH = 3,4$:

$$pH = -\log[H_3O^+]_f = -\log(4,1\times10^{-4}) \approx 3,4$$

4- أ- قيمة Ka :

(ط1)

$$Ka = \frac{[CH_3COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f} = \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} \times [H_3O^+]_f$$

لدينا :

• $[H_3O^+]_f = 4,1 \times 10^{-4}\ mol/L$

• $\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} = 41,31 \times 10^{-3}$

$$Ka = 41,31 \times 10^{-3} \times 4,1 \times 10^{-4} = 1,70 \times 10^{-5}$$

(ط2) لدينا :

$$pH = pKa + \log\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f}$$

$$pKa = pH - \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

قبل المعايرة لدينا :

• $pH = 3,4$

• $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 41,43 \times 10^{-3}$

ومنه :

$$pKa = 3,4 - \log(41,43 \times 10^{-3}) = 4,78$$

إذن :

$$Ka = 10^{-pKa} = 10^{-4,78} = 1,66 \times 10^{-5}$$

ب- قيمة V_a :

النسبة $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1$ عند نصف التكافؤ ، أين يكون $V_b = \frac{V_{bE}}{2}$

و عليه :

$$\frac{V_{bE}}{2} = 10\ mL \rightarrow V_{bE} = 20\ mL$$

- عند التكافؤ :

$$C_a V_a = C_b V_{bE} \rightarrow V_a = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{C_a}$$

$$V_a = \frac{2 \times 10^{-3} \times 20 \times 10^{-3}}{10^{-2}} = 4 \times 10^{-3}\ L = 4\ mL$$

تمارين مقترحة

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

3AS U04 - Exercice 011

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2010 - علوم تجريبية) (**)

يتكون مشروب غازي من غاز ثنائي أكسيد الكربون CO_2 منحل في الماء و السكر و حمض البنزويك ذو الصيغة C_6H_5COOH . يريد أحد التلاميذ إجراء عملية معايرة لمعرفة التركيز المولي C_a للحمض في هذا المشروب ، و لأجل ذلك يأخذ منه حجما قدره $V_a = 50\ mL$ بعد إزالة غاز CO_2 عن طريق رجه جيدا و يضعه في بيشر ثم يعايره بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)})$ ذي التركيز المولي $C_b = 1.0 . 10^{-1}\ mol.L^{-1}$

1- من أجل كل حجم V_b لهيدروكسيد الصوديوم المضاف يسجل التلميذ في كل مرة pH المحلول عند الدرجة 25°C باستعمال مقياس الـpH متر فتمكن من رسم المنحنى البياني $pH = f(V_b)$ (الشكل) .

باعتبار حمض البنزويك الحمض الوحيد في المشروب الغازي .

أ- أكتب المعادلة الكيميائية المعبرة عن التفاعل المنمذج للتحول الكيميائي الحاصل خلال المعايرة .

ب- حدد بيانيا إحداثيي نقطة التكافؤ E .

جـ- استنتج التركيز المولي C_a لحمض البنزويك .

2- من أجل حجم $V_b = 10.0\ mL$ لهيدروكسيد الصوديوم المضاف :

أ- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل .

ب- أوجد كمية مادة كل من شوارد الهيدرونيوم $(H_3O^+_{(aq)})$ و جزيئات البنزويك المتبقية في الوسط التفاعلي مستعينا بجدول التقدم .

3- ما هو الكاشف المناسب لمعرفة نقطة التكافؤ من بين اللكواشف المذكورة في الجدول أدناه مع التعليل .

اسم الكاشف	مجال التغير اللوني pH
أحمر الميثيل	6,2 – 4,2
أزرق البروموتيمول	7,6 – 6,0
الفينول فتالين	10,0 – 8,0

حل التمرين

1- أ- معادلة التفاعل :

$$C_6H_5COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = C_6H_5COO^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

ب- احداثيي نقطة التكافؤ :

$$(V_b = 10\ mL\ ,\ pH = 8\ )$$

جـ- التركيز C_a :

عند التكافؤ :

$$C_aV_a = C_bV_{bE} \rightarrow C_a = \frac{C_bV_{bE}}{V_a}$$

$$C_a = \frac{10^{-1}\,.\,0.01}{0.05} = 2\,.10^{-2}\ mol/L$$

2- أ- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	C_6H_5COOH +	HO^-	= $C_6H_5COO^-$ +	H_2O
ابتدائية	$x = 0$	10^{-3}	10^{-3}	0	0
انتقالية	x	$10^{-3} - x$	$10^{-3} - x$	x	x
تكافؤ	x_E	$10^{-3} - x_E$	$10^{-3} - x_E$	x_E	x_E

- $n_0(C_6H_5COOH) = C_aV_a = 2\ .\ 10^{-2}\ .\ 0.05 = 10^{-3}$ mol
- $n_0(HO^-) = C_bV_b = 10^{-1}\ .\ 0.01 = 10^{-3}$ mol

ب- كمية H_3O^+ ، C_2H_5COOH عند إضافة 10 mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم :

- وجدنا سابقا $V_{aE} = 10$ mL و بالتالي عند إضافة 10 mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم تكون المعايرة قد بلغت التكافؤ .

- عند التكافؤ لدينا pH = 8 و منه :

- $[H_3O^+]_E = 10^{-8}\ \ mol/L$
- $n_E(H_3O^+) = [H_3O^+]_E\ (V_a + V_{bE}) = 10^{-8}\,.(50 + 10)\,.10^{-3} = 6\,.10^{-6}\ mol$

- عند التكافؤ يكون تفاعل المعايرة في الشروط الستوكيومترية لذا يكون :

$$n_E(C_6H_5COOH) = 0$$

3- الكاشف المناسب هو الفينول فتالين لأن مجال تغير لونه يتضمن قيمة الـ pH عن التكافؤ .

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 012

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2011 - علوم تجريبية) (**)

انحلال حمض الإيثانويك CH_3COOH في الماء هو تحول كيميائي ينمذج بالتفاعل ذي المعادلة التالية :

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

نقيس في الدرجة 25°C الناقلية النوعية للمحلول الذي تركيزه المولي الابتدائي $C_0 = 1.0 \cdot 10^{-2}\ mol.L^{-1}$ فنجدها $\sigma = 1.6 \cdot 10^{-2}\ S.m^{-1}$.

1- حدد الثنائيات (أساس/حمض) المشاركة في هذا التحول .

2- أكتب عبارة ثابت التوازن الكيميائي K بدلالة C_0 و $[H_3O^+_{(aq)}]_{éq}$.

3- يعطى الشكل العام لعبارة الناقلية النوعية في كل لحظة بدلالة التركيز المولي و الناقليات النوعية المولية الشاردية لمختلف الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول بالصيغة $\sigma = \sum_{i=1}^{i=n} \lambda_i [x_i]$.

اكتب العبارة الحرفية للناقلية النوعية σ للمحلول السابق ، (يهمل التفكك الذاتي للماء) .

4- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل الحادث .

5- أ- احسب التراكيز المولية لمختلف الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول عند توازن الجملة الكيميائية .

ب- احسب ثابت التوازن الكيميائي K .

جـ- عين النسبة النهائية للتقدم τ_f . ماذا تستنتج ؟

المعطيات :

$$\lambda(H_3O^+) = 35.9 \cdot 10^{-3}\ S.m^2.mol^{-1} \quad ; \quad \lambda(CH_3COO^-) = 4.10 \cdot 10^{-3}\ S.m^2.mol^{-1}$$

حل التمرين

1- الثنائيات (أساس/حمض) الداخلة في التفاعل :

$$(CH_3COOH/CH_3COO^-) \quad ; \quad (H_3O^+/H_2O)$$

2- عبارة ثابت التوازن K بدلالة C_0 ، $[H_3O^+]_{éq}$:

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_f\,[H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f}$$

و حيث أن :

- $[CH_3COO^-]_f = [H_3O^+]_f$
- $[CH_3COOH]_f = C_0 - [H_3O^+]_f$

يكون :

$$K = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C_0 - [H_3O^+]_f} \quad \rightarrow \quad K = \frac{[H_3O^+]_{éq}^2}{C_0 - [H_3O^+]_{éq}}$$

3- عبارة σ :

$$\sigma_f = \lambda(CH_3COO^-)\,[CH_3COO^-]_f + \lambda(H_3O^+)\,[H_3O^+]_f$$

4- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	CH_3COOH +	H_2O	= CH_3COO^- +	H_3O^+
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = CV$	بزيادة	0	0
انتقالية	x	$CV - x$	بزيادة	x	x
نهائية	x_f	$CV - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

5- التراكيز المولية للأفراد الكيميائية :

اعتمادا على جدول التقدم يمكن كتابة :

$$[CH_3COO^-]_f = [H_3O^+]_f$$

و منه يمكن كتابة عبارة الناقلية النوعية σ_f كما يلي :

$$\sigma_f = \lambda(CH_3COO^-)\,[H_3O^+]_f + \lambda(H_3O^+)\,[H_3O^+]_f$$

$$\sigma_f = (\lambda(CH_3COO^-) + \lambda(H_3O^+))\,[H_3O^+]_f \quad \rightarrow \quad [H_3O^+]_f = \frac{\sigma_f}{\lambda(CH_3COO^-) + \lambda(H_3O^+)}$$

$$[H_3O^+]_f = \frac{1.6.10^{-2}}{4.1.10^{-3} + 35.9.10^{-3}} = 0.4\ mol/m^3 = 4.10^{-4}\ mol/L$$

و حيث أن : $[H_3O^+]_f = [CH_3COO^-]_f$ كما ذكرنا سابقا يكون :

$$[CH_3COO^-]_f = 4.10^{-4}\ mol/L$$

كما يكون :

$$[CH_3COOH]_f = C_0 - [H_3O^+]_f = 10^{-2} - 4.10^{-4} = 9.6.10^{-3}\ mol/L$$

ب- ثابت التوازن الكيميائي :

- وجدنا : $[H_3O^+]_f = 4.10^{-4}\ mol/L$ و لدينا سابقا $K = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C_0 - [H_3O^+]_f}$ بالتعويض نجد :

$$K = \frac{(4.10^{-4})^2}{10^{-2} - 4.10^{-4}} = 1.66.10^{-5}$$

جـ- نسبة التقدم النهائي τ_f :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]_f}{C}$$

$$\tau_f = \frac{4.10^{-4}}{10^{-2}} = 0.04 \quad (4\%)$$

الإستنتاج :

$\tau_f < 1$ نستنتج أن التفاعل المنمذج لانحلال الحمض CH_3COOH في الماء غير تام (محدود) و أن الحمض CH_3COOH ضعيف .

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 013

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2012 - علوم تجريبية) (**)

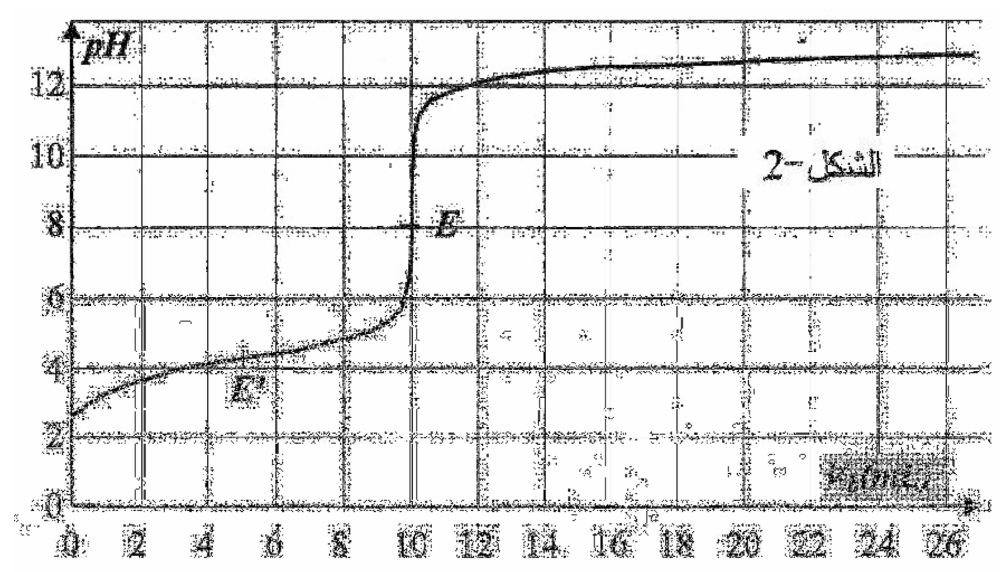
تؤخذ كل المحاليل في 25°C .

نحضر محلولا S حجمه 500 mL بحل كتلة m من حمض البنزويك النقي C_6H_5COOH في الماء .

1- اكتب معادلة انحلال حمض البنزويك في الماء .

2- أعط عبارة ثابت الحموضة Ka للثنائية أساس/حمض .

3- نعاير حجما $V_a = 20$ mL من محلول حمض البنزويك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)})$ تركيزه المولي $C_b = 0.2$ mol.L^{-1} . المنحنى البياني (الشكل-2) يعطي تطور pH المزيج بدلالة حجم الصود المضاف V_b :



أ- اكتب معادلة تفاعل المعايرة .

ب- عين إحداثيات النقطتين E و 'E من (الشكل-2) . ما مدلولهما الكيميائي .

جـ- جد التركيز المولي C_a لحمض البنزويك .

د- احسب الكتلة m لحمض البنزويك النقي المستعملة لتحضير المحلول S .

هـ- جد قيمة K_a للثنائية $C_6HCOOH_{(aq)}/C_6H_5COO^-$.

و- ما النوع الكيميائي الذي يشكل الصفة الغالبة في المزيج التفاعلي عند pH = 6.0 ؟

تعطى : $M(O) = 16$ g.mol^{-1} ، $M(H) = 1$ g.mol^{-1} ، $M(C) = 12$ mol.L^{-1}

حل التمرين

1- معادلة انحلال الحمض :

$$C_6H_5COOH + H_2O = C_6H_5COO^- + H_3O^+$$

2- ثابت الحموضة Ka :

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[C_6H_5COOH]_f}$$

3- أ- تفاعل المعايرة :

$$C_6H_5COOH + HO^- = C_6H_5COO^- + H_2O$$

ب- احداثيات النقطتين E و E' :

$$E(V_{bE} = 10 mL \ , \ pH_E = 8)$$

$$E'(V_{bE'} = 5 mL \ , \ pH_{E'} = 4,8)$$

الجدول الكيميائي :

- النقطة E هي نقطة التكافؤ وعندها تتفاعل كل كمية الحمض الابتدائية .
- النقطة E' هي نقطة نصف التكافؤ وعندها تتفاعل نصف الكمية الابتدائية .

جـ- التركيز Ca :

عند التكافؤ :

$$C_aV_a = C_bV_{bE} \rightarrow C_a = \frac{C_bV_{bE}}{V_a}$$

$$C_a = \frac{0,2 \times 0,01}{0,02} = 0,1 \ mol$$

د- الكتلة m لحمض البنزويك النقي المستعمل لتحضير (S) :

$$C = \frac{n_{0a}}{V} = \frac{\frac{m}{M}}{V} = \frac{m}{MV} \rightarrow m = C_aMV$$

- $M(C_6H_5COOH) = 122 \ g/mol$
- $m = 0,1 \times 122 \times 0,5 = 6,1 g$

هـ- قيمة Ka :

عند نصف التكافؤ :

$$pH = pK_a = 4,2$$

ومنه :

$$K_a = 10^{-4,2} = 6,3 \times 10^{-5}$$

النوع الكيميائي المتغلب :
$pH = 6 < pKa$ ، نستنتج أنه في هذه الحالة النوع الكيميائي المتغلب هو الحمض ، أي الصفة الغالبة هي الصفة الحمضية

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 014

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (**)

جميع المحاليل مأخوذة عند الدرجة 25°C حيث $Ke = 10^{-14}$. يعطى: $(HOOH/HCOO^-) = 3.8$.

1- نعتبر محلولا مائيا (S_A) لحمض النمل (الميثانويك) تركيزه المولي C_A و له $pH = 2.9$.

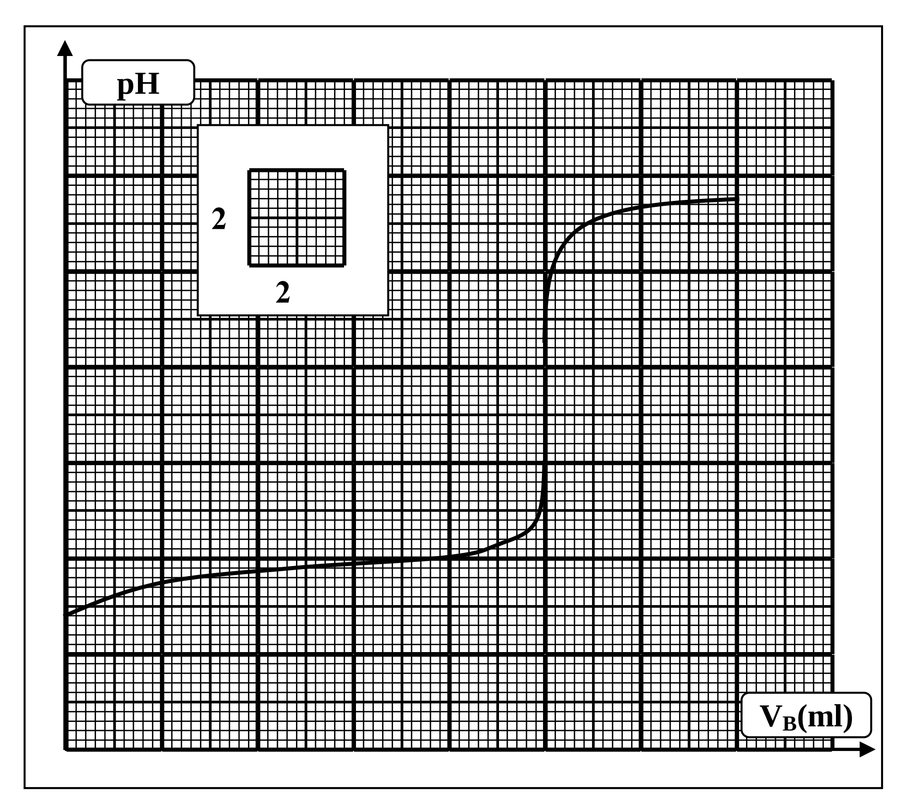
أ- أكتب معادلة تفاعل HCOOH مع الماء . هل هو تفاعل حمض أساس ؟ بين الثنائيتين (أساس/حمض) الداخلتين في التفاعل في حالة الإيجاب .

ب- أنشئ جدول تقدم هذا التفاعل .

جـ- بين أن نسبة التقدم النهائي τ_f للتفاعل تكتب على الشكل : $\tau_f = \dfrac{1}{1+10^{pKa - pH}}$. أحسب قيمة τ_f .

د- استنتج التركيز المولي C_A للمحلول (S_A) .

2- لتحديد تركيز المحلول (S_A) بواسطة المعايرة ، نأخذ حجما $V_A = 10\ mL$ من المحلول (S_A) و نعايره بمحلول (S_B) لهيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C_B = 1.1\ .\ 10^{-2}\ mol/L$. يمثل البيان أسفله تغيرات الـ pH بدلالة حجم الأساس المضاف V_B



أ- أكتب معادلة تفاعل المعايرة .

ب- حدد إحداثيات نقطة التكافؤ $(V_{BE}\ ,\ pH_E)$.

جـ- استنتج التركيز C_A للمحلول (S_A) . هل النتيجة توافق ما تم التوصل إليه سابقا .

حل التمرين

1-أ- معادلة التفاعل :

$$HCOOH + H_2O = HCOO^- + H_3O^+$$

ب- التفاعل حمض أساس أم لا :

هذا التفاعل هو تفاعل حمض أساس لأنه حدث فيه تبادل بروتوني كما يلي :

$HCOOH = HCOO^- + H^+$

$H_2O + H^+ = H_3O^+$

و الثنائيات (أساس/حمض) الداخلة في التفاعل هي :

$$(HCOO/HCOO^-) \quad , \quad (H_3O^+/H_2O)$$

ب- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$HCOOH$	$+ H_2O$	$= HCOO^-$	$+ HO^-$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = CV$	بز	0	0
انتقالية	x	CV - x	بز	x	x
نهائية	x_f	$CV - x_f$	بز	x_f	x_f

جـ- عبارة τ_f :

$$Ka = \frac{[HCOO^-]_f [H_3O^+]_f}{[HCOOH]_f} = \frac{[HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f}[H_3O^+]_f$$

$$\log Ka = \log\frac{[HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f} + \log[H_3O^+]_f$$

$$-\log Ka = -\log\frac{[HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f} - \log[H_3O^+]_f$$

$$pKa = -\log\frac{[HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f} + pH$$

$$pKa = \log\frac{[HCOOH]_f}{[HCOO^-]_f} + pH$$

$$\log\frac{[HCOOH]_f}{[HCOO^-]_f} = pKa - pH$$

- $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} \rightarrow x_f = \tau_f \cdot x_{max}$

و بفرض أن التفاعل تام يكون في نهاية التفاعل :

$$CV - x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = CV$$

يصبح :

$$x_f = \tau_f C V$$

اعتمادا على جدول التقدم يمكن كتابة :

$$[HCOO^-]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f CV}{V} = \tau_f C$$

$$[HCOOH]_f = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV - \tau_f CV}{V} = \frac{CV(1-\tau_f)}{V} = C(1-\tau_f)$$

و منه يصبح :

$$\log\frac{C(1-\tau_f)}{\tau_f C} = pKa - pH$$

$$\log\frac{(1-\tau_f)}{\tau_f} = pKa - pH$$

$$\frac{(1-\tau_f)}{\tau_f} = 10^{pKa - pH}$$

$$1-\tau_f = \tau_f\, 10^{pKa - pH}$$

$$1 = \tau_f + \tau_f\, 10^{pKa - pH}$$

$$1 = \tau_f\,(1 + 10^{pKa - pH}) \rightarrow \tau_f = \frac{1}{1+10^{pKa - pH}}$$

د- التركيز المولي C_A للمحلول (S_A) :

اعتمادا على العلاقة السابقة يكون :

$$\tau_f = \frac{1}{1+10^{3.8-2.9}} = 0.112$$

من جهة أخرى :

$$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C_A} \rightarrow C_A = \frac{[H_3O^+]_f}{\tau_f}$$

و لدينا :

$$pH = 2.9 \rightarrow [H_3O^+]_f = 1.26.10^{-3}\ mol/L$$

إذن :

$$C_A = \frac{1.26.10^{-3}}{0.112} = 1.1.10^{-2}\ mol/L$$

2- أ- معادلة المعايرة :

$$HCOOH + HO^{-} = HCOO^{-} + H_2O$$

ب- احداثي نقطة التكافؤ :

$$(V_{BE} = 10 \text{ mL} \quad , \quad V_E = 7.4\ )$$

جـ- التركيز C_A :

عند التكافؤ :

$$C_A V_A = C_B V_{BE} \rightarrow C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A}$$

$$C_A = \frac{1.1\ .10^{-2}\ .10^{-2}}{10^{-2}} = 1.1\ .10^{-2} \text{ mol/L}$$

و هي نفس النتيجة المتحصل عليها سابقا .

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 015

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2012 - رياضيات) (**)

1- نحضر محلولا مائيا S_1 حجمه $V = 200\ mL$ لحمض البنزويك C_6H_5COOH بتركيز مولي $C_1 = 1.00\ .\ 10^{-2}\ mol.L^{-1}$ ، ثم نقيس pH هذا المحلول فنجده $pH_1 = 3.1$.

أ- اكتب معادلة تفاعل حمض البنزويك مع الماء .

ب- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل .

جـ- احسب نسبة التقدم النهائي τ_{1f} لهذا التفاعل . ماذا تستنتج ؟

د- اكتب عبارة ثابت الحموضة K_{a1} للثنائية $C_6H_5COOH_{(aq)}/C_6H_5COO^-_{(aq)}$.

هـ- أثبت أن : K_{a1} يعطى بالعلاقة : $K_{a1} = C_1 \dfrac{\tau_{1f}^2}{1 - \tau_{1f}}$ ، ثم احسب قيمته .

2- نأخذ حجما $20\ mL$ من المحلول S_1 و نمدده 10 مرات بالماء فنحصل على محلول S_1' لحمض البنزويك بتركيز مولي C_1' ، ثم نقيس pH هذا المحلول فنجده $pH_1' = 3.6$.

أ- أثبت أن : $C_1' = 1.00\ .\ 10^{-3}\ mol.L^{-1}$.

ب- احسب القيمة الجديدة لنسبة التقدم النهائي τ_{2f} لتفاعل حمض البنزويك مع الماء .

جـ- ما هو تأثير تخفيف المحاليل على نسبة التقدم النهائي ؟

حل التمرين

1- أ- معادلة تفاعل حمض البنزويك مع الماء :

$$C_6H_5COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = C_6H_5COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

ب- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	C_6H_5COOH	+ H_2O	= $C_6H_5COO^-$	+ H_3O^+
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = C_1V$	بزيادة	0	0
انتقالية	x	$C_1V - x$	بزيادة	x	x
نهائية	x_f	$C_1V - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

جـ- نسبة التقدم :

- $\tau_f = \dfrac{x_f}{x_{max}}$

بفرض أن التفاعل تام و كون أن الماء بزيادة يكون :

$C_1V - x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = C_1V = 10^{-2} \, . \, 0.2 = 2 \, . \, 10^{-3}$ mol

- $pH = 3.1 \rightarrow [H_3O^+]_f = 10^{-3.1} = 7.94.10^{-4}$ mol/L

اعتمادا على جدول التقدم :

$$[H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [H_3O^+]_f V = 7.94.10^{-4}.0.2 = 1.59.10^{-4} \text{ mol}$$

إذن :

$$\tau_f = \frac{1.59.10^{-4}}{2.10^{-3}} = 0.08 \quad (8\%)$$

الاستنتاج :

$\tau_f < 1$ نستنتج أن التفاعل الحادث بين حمض البنزويك و الماء غير تام (محدود) كما أن حمض البنزويك ضعيف .

د- عبارة K_{a1} :

$$K_{a1} = \frac{[C_6H_5COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[C_6H_5COOH]_f}$$

هـ- إثبات أن $K_{a1} = \dfrac{C_1 \tau_{1f}^2}{1 - \tau_{1f}}$:

$$\tau_{1f} = \frac{x_f}{x_{max}} \rightarrow x_f = x_{max} \, \tau_{1f}$$

مما سبق :

$x_{max} = C_1 V$

و منه :

$x_f = C_1 V \tau_{1f}$

و اعتمادا على جدول التقدم :

- $[H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{C_1 V \tau_{1f}}{V} = C_1 \tau_{1f}$
- $[C_6H_5COO^-]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{C_1 V \tau_{1f}}{V} = C_1 \tau_{1f}$
- $[C_6H_5COOH]_f = \frac{C_1 V - x_f}{V} = \frac{C_1 V - C_1 V \tau_{1f}}{V} = \frac{C_1 V (1 - \tau_{1f})}{V} = C_1 (1 - \tau_{1f})$

بالتعويض في عبارة K_{a1} :

$$K_{a1} = \frac{C_1 \tau_{1f} \times C_1 \tau_{1f}}{C_1 (1 - \tau_{1f})} \rightarrow K_{a1} = C_1 \frac{\tau_{1f}^2}{(1 - \tau_{1f})}$$

- حساب قيمة K_{a1} :

$$K_{a1} = 10^{-2} \frac{(0.08)^2}{(1 - 0.08)} = 6.96 . 10^{-5}$$

2- أ- إثبات أن $C_1 = 10^{-3}$ mol/L :

أثناء التمديد لا تتغير كمية المادة لذا يكون :

$$n'(C_6H_5COOH) = n(C_6H_5COOH)$$
$$C_1'V' = C_1 V$$

المحلول مدد 10 مرات يعني $V_1' = 10\ V$ و منه :

$$C_1' (10V) = C_1 V \rightarrow C_1' = \frac{C_1}{10}$$

$$C_1' = \frac{10^{-2}}{10} = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ب- قيمة τ_{2f} :

باتباع نفس الخطوات السابقة نجد :

- $x'_{max} = C_1' V' = 10^{-3} . 200 . 10^{-3} = 2 . 10^{-4}$ mol
- $pH = 3.6 \rightarrow [H_3O^+]_f = 10^{-3.6} = 2.5 . 10^{-4}$ mol/L
- $x'_f = [H_3O^+]_f V' = 2.5 . 10^{-4} . 200 . 10^{-3} = 5 . 10^{-5}$ mol
- $\tau_{2f} = \frac{x_f'}{x'_{max}} = \frac{5 . 10^{-5}}{2 . 10^{-4}} = 0.25 \quad (25\%)$

جـ- تأثير تخفيف المحاليل على نسبة التقدم النهائي :

$C_1 = 10^{-2}$ mol/L $\rightarrow \tau_{1f} = 0.08$
$C'_1 = 10^{-3}$ mol/L $\rightarrow \tau_{2f} = 0.25$

نلاحظ :

$C_1' < C_1 \rightarrow \tau_{2f} > \tau_{1f}$

نستنتج أن نسبة التقدم النهائي تزداد كلما خفف المحلول .

تمارين مقترحة

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

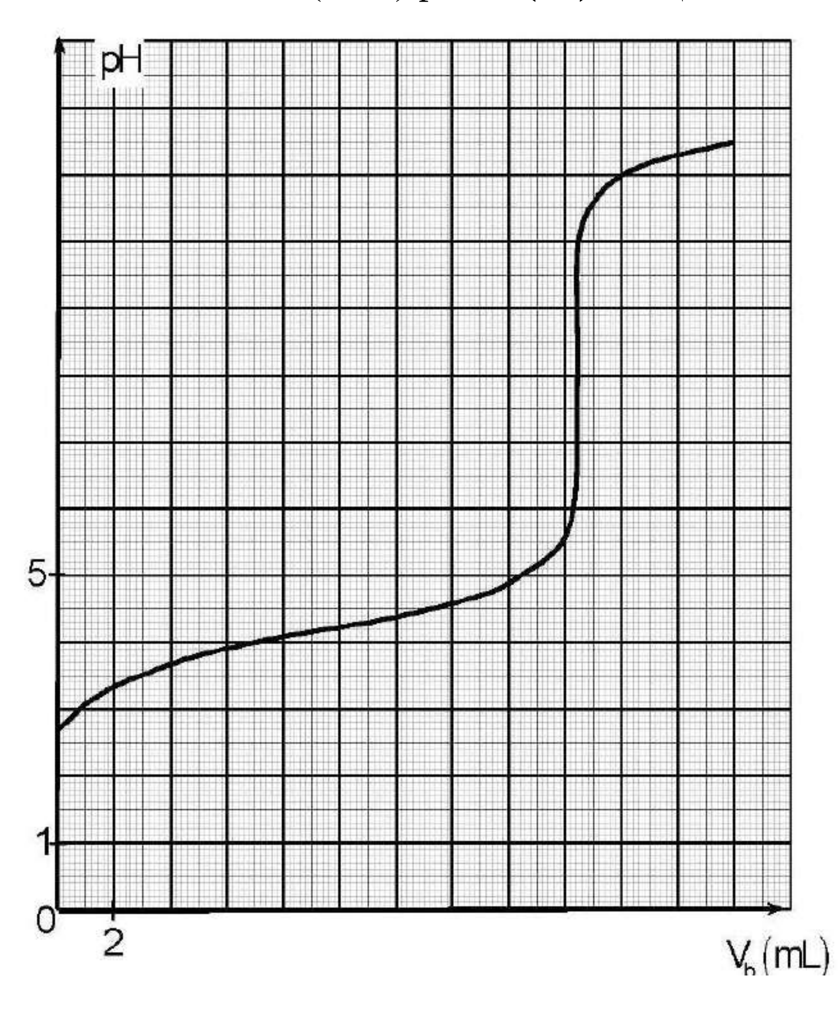
3AS U04 - Exercice 016

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

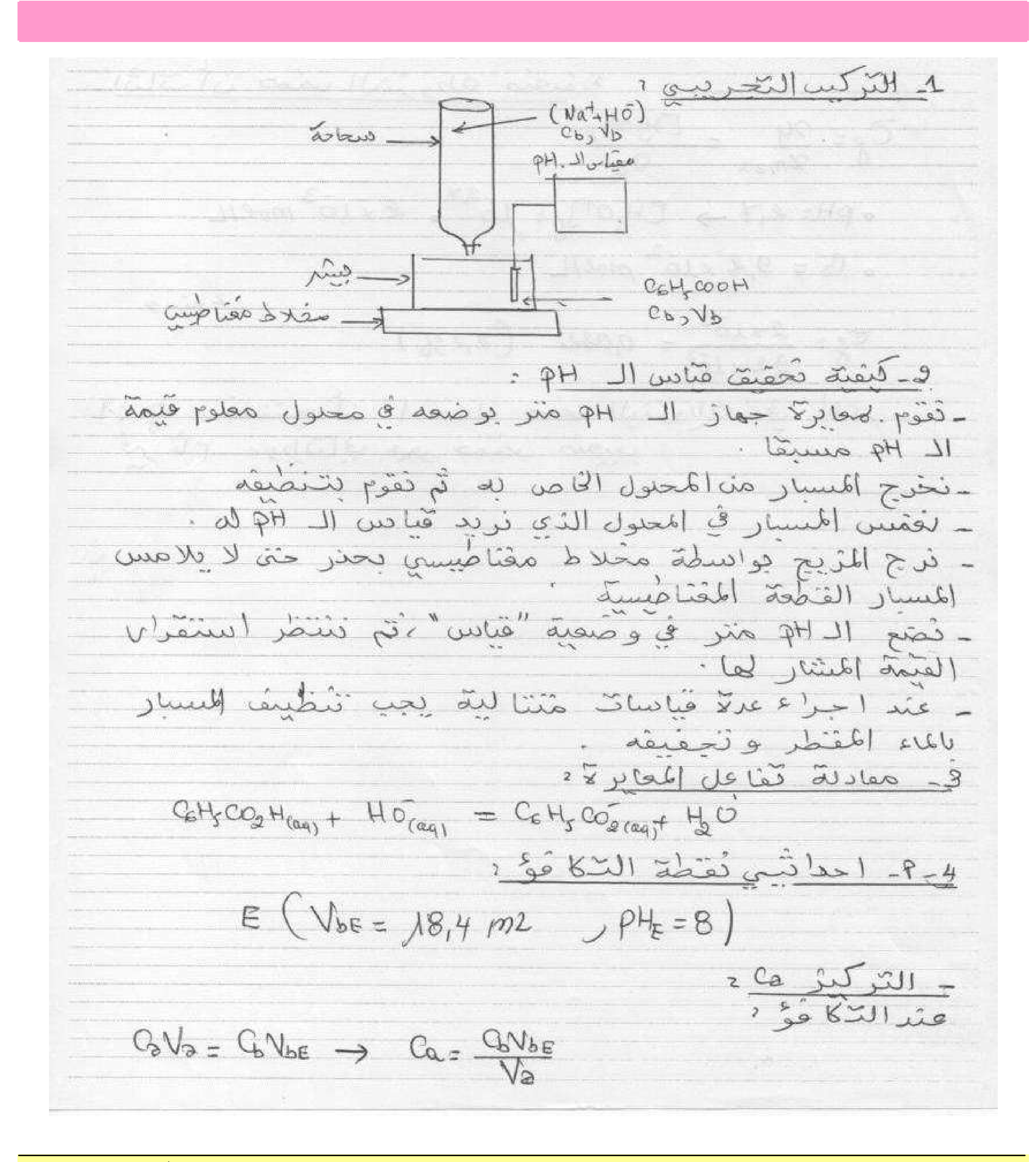
نـص التمرين : (بكالوريا 2013 - علوم تجريبية) (**)

نعاير حجما : $V_a = 20\ mL$ من محلول مائي ممدد لحمض البنزويك $C_6H_5CO_2H$ ، تركيزه المولي الابتدائي C_a بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي : $C_b = 10^{-1}\ mol.L^{-1}$ ، و حجمه V_b .
النتائج المتحصل عليها مكنت من رسم البيان $pH = f(V_b)$ (الشكل) .



1- ارسم بشكل تخطيطي التركيب التجريبي للمعايرة .
2- بين كيف يمكن تحقيق قياس الـ pH لمحلول .
3- اكتب معادلة تفاعل المعايرة .
4- حدد بيانيا :
أ- إحداثيتي نقطة التكافؤ E ، ثم احسب C_a .
ب- قيمة الـ pKa للثنائية $(C_6H_5COOH_{(aq)}/C_6H_5COO^-_{(aq)})$.
جـ- قيمة الـ pH من أجل : $V_b = 0$. بين أن حمض البنزويك ضعيف .

حل التمرين



1- التركيب التجريبي:

2- كيفية تحقيق قياس الـ pH :

- تقوم بمعايرة جهاز الـ pH متر بوضعه في محلول معلوم قيمة الـ pH مسبقا.
- نخرج المسبار من المحلول الخاص به ثم نقوم بتنظيفه
- نغمس المسبار في المحلول الذي نريد قياس الـ pH له.
- نرج المزيج بواسطة مخلاط مغناطيسي بحذر حتى لا يلامس المسبار القطعة المغناطيسية.
- نضع الـ pH متر في وضعية "قياس"، ثم ننتظر استقرار القيمة المشار لها.
- عند اجراء عدة قياسات متتالية يجب تنظيف المسبار بالماء المقطر و تجفيفه.

3- معادلة تفاعل المعايرة:

$$C_6H_5CO_2H_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = C_6H_5CO^-_{2(aq)} + H_2O$$

4- أ- احداثيي نقطة التكافؤ:

$$E\left(V_{bE} = 18,4\ mL \ ,\ pH_E = 8\right)$$

- التركيز C_a:
عند التكافؤ:

$$C_aV_a = C_bV_{bE} \rightarrow C_a = \frac{C_bV_{bE}}{V_a}$$

$$C_a = \frac{10^{-1} \times 18,4 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 9,2 \times 10^{-2}\ mol/L$$

د- قيمة الـ pKe للثنائية $(C_6H_5O_2H / C_6H_5O_2^-)$:

عند نصف التكافؤ يكون :

$$pH_{E/2} = pKa = 4,2$$

جـ- قيمة الـ pH من أجل $V_b = 0$:

$$V_b = 0 \longrightarrow pH = 2,7$$

- إثبات أن حمض البنزويك ضعيف :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]_f}{C_a}$$

- $pH = 2,7 \rightarrow [H_3O^+]_f = 10^{-2,7} = 2 \times 10^{-3}\ mol/L$
- $C_a = 9,2 \times 10^{-2}\ mol/L$

ومنه :

$$\tau_f = \frac{2 \times 10^{-3}}{9,2 \times 10^{-2}} = 0,022 \quad (2,2\%)$$

$\tau_f < 1$ ، نستنتج أن انحلال حمض البنزويك في الماء غير تام ، وبالتالي فهو حمض ضعيف .

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 017

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

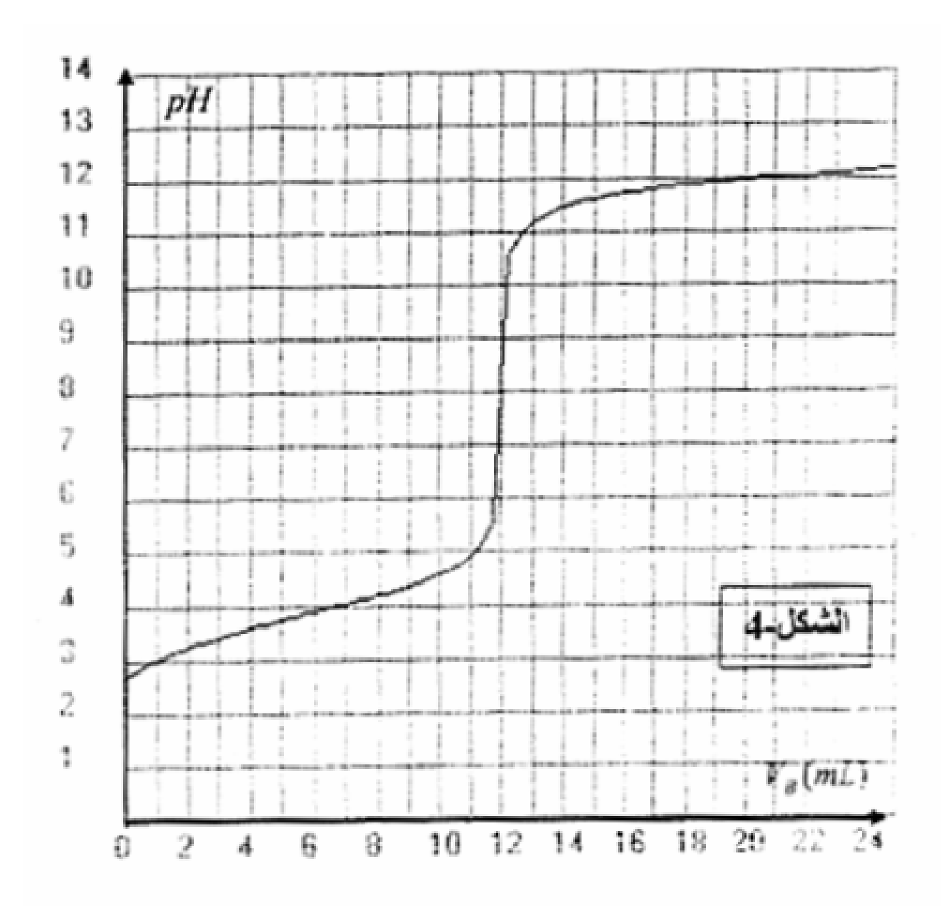
نص التمرين : (بكالوريا 2008 – علوم تجريبية) (**)

يحتوي الحليب على حمض اللاكتيك (حمض اللبن) الذي تزداد كميته عندما لا تحترم شروط الحفظ ، و يكون الحليب غير صالح للاستهلاك إذا زاد تركيز حمض اللاكتيك فيه عن $2.4 \cdot 10^{-2}$ mol.L^{-1} .

الصيغة الكيميائية لحمض اللاكتيك هي (CH_3-CHOH-COOH) و نرمز لها اختصارا (HA) .

أثناء حصة الأعمال المخبرية ، طلب الأستاذ من تلميذين تحقيق معايرة عينة من حليب قصد معرفة مدى صلاحيته .

التجربة الأولى : أخذ التلميذ الأول حجما 20 mL من الحليب و عايره بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (محلول الصود) تركيزه المولي $C_B = 5.0 \cdot 10^{-2}$ mol.L^{-1} متتبعا تغيرات pH المزيج بواسطة pH متر ، فتحصل على المنحنى الممثل في الشكل المقابل .



التجربة الثانية : أخذ التلميذ الثاني حجما و مدده بالماء المقطر إلى أن أصبح حجمه 200mL ثم عاير المحلول الناتج بمحلول الصود السابق مستعملا كاشفا ملونا مناسبا ، فلاحظ أن لون الكاشف يتغير عند إضافة حجم من الصود قدره $V_B = 12.9$ mL .

1- أكتب معادلة التفاعل المنمذج لعملية المعايرة .

2- ضع رسما تخطيطيا للتجربة الأولى .

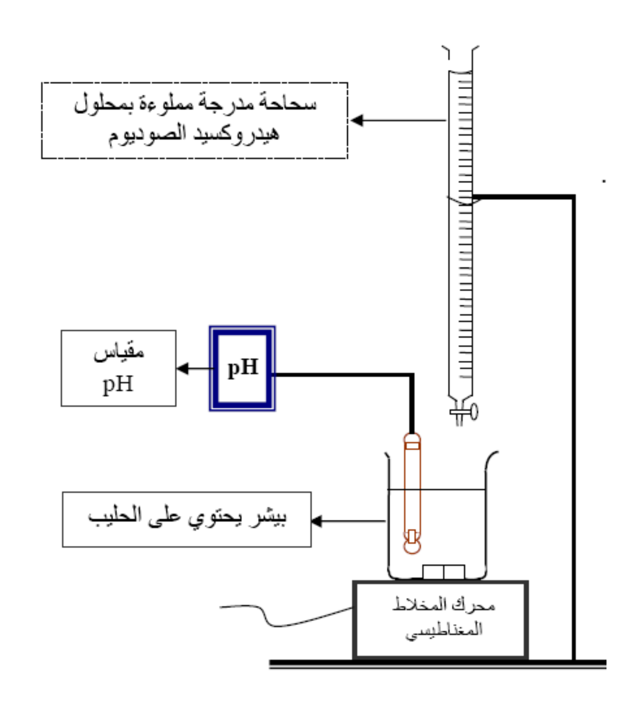
3- لماذا أضاف التلميذ الماء في التجربة الثانية ؟ هل يؤثر ذلك على نقطة التكافؤ ؟
4- عين التركيز المولي لحمض اللاكتيك في الحليب المعاير في كل تجربة . ماذا تستنتج عن مدى صلاحية الحليب المعاير للاستهلاك ؟
5- برأيك . أي تجربة أكثر دقة .

حل التمرين

1- معادلة التفاعل المنمذج للمعايرة :

$$HA_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = A^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

2- رسم تخطيطي للتجربة :



3- نعلم أن الحليب بلونه الأبيض لا يسمح لنا بمشاهدة انقلاب لون الكاشف عند نقطة التكافؤ ، لهذا نضيف له الماء (نمدده) حتى يصبح شفافا أكثر من الأول و بالتالي يمكن رصد انقلاب اللون .

تأثير التمديد على نقطة التكافؤ :

نعلم أن عدد مولات الحمض لا تتغير بالتمديد و أن عند التكافؤ :

$$n(HA) = n(HO^-)$$

هذا يعني أننا نستعمل نفس حجم المحلول الأساسي سواء مددناه أم لم نمدده ، لكن قيمة الـ pH تكون أقل في حالة التمديد ، إذن لا يؤثر التمديد على نقطة التكافؤ لكن يؤثر على pH الوسط المزيج عند التكافؤ .

4- التركيز المولي لحمض اللاكتيك في الحليب المعاير :

التجربة الأولى :

عند التكافؤ :

$$C_{A1}V_{A1} = C_BV_{BE} \rightarrow C_{A1} = \frac{C_BV_{BE}}{V_{A1}}$$

من البيان و باستعمال طريقة المماسات نجد : $V_{BE} = 12\ ml$ و عليه :

$$C_{A1} = \frac{5.10^{-2}.12.10^{-3}}{20.10^{-3}} = 3.0.10^{-2}\ mol/L$$

التجربة الثانية :

عند التكافؤ :

$$C_{A2}V_{A2} = C_B V_{BE} \rightarrow C_{A2} = \frac{C_B V_{BE}}{V_{A2}}$$

$$C_{A2} = \frac{5.10^{-2} . 12.9 . 10^{-3}}{200 . 10^{-3}} = 3.2 . 10^{-3} \text{ mol/L}$$

و هو تركيز المحلول الممدد و كون أننا مددنا المحلول 10 مرات، فالتركيز ينقص بـ 10 مرات و يكون تركيز الحمض الأصلي هو :

$$C_A' = 10\, C_A = 10 .\ 3.2 . 10^{-3} = 3.2 . 10^{-2} \text{ mol/L}$$

الاستنتاج :

نلاحظ أن تركيز حمض اللبن أكبر من التركيز المسموح به ($2.4\ .\ 10^{-2}$) و عليه فالحليب الذي قمنا بمعايرته غير صالح للإستهلاك .

5- التجربة الأكثر دقة :

التجربة الأولى أدق من التجربة الثانية ، لأن في الأولى تم تحديد نقطة التكافؤ بدقة بواسطة مقياس الـ pH ، هذا الأخير يكون القياس المعطى من خلاله أدق من القياس المعطى عن طريق تغير اللون .

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 018

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2009 – علوم تجريبية) (**)

محلول لحمض الإيثانويك CH_3COOH تركيزه C مقدرا بالوحدة $(mol.L^{-1})$.

1- اكتب معادلة التفاعل الكيميائي المنمذج للتحول الكيميائي الحاصل بين حمض الإيثانويك و الماء .

2- انشئ جدولا لتقدم التفاعل الكيميائي السابق .

3- أوجد عبارة $[H_3O^+]$ بدلالة C ، τ (نسبة تقدم التفاعل) .

4- بين أنه يمكن كتابة عبارة ثابت الحموضة (Ka) للثنائية (CH_3COOH/CH_3COO^-) على الشكل :

$$Ka = \frac{\tau^2 C}{1-\tau}$$

5- نحدد قيمة τ للتحول من أجل تراكيز مختلفة (C) و ندون النتائج في الجدول أدناه :

$C(mol.L^{-1})\times10^{-2}$	17,8	8,77	1,78	1,08
$\tau\ (\times10^{-2})$	1,0	1,4	3,1	4,0
$A = 1/C\ (L.mol^{-1})$				
$B = \tau^2/1-\tau$				

أ/ أكمل الجدول السابق .

ب/ مثل البيان A = f(B) .

ج/ استنتج ثابت الحموضة Ka للثنائية (CH_3COOH/CH_3COO^-) .

حل التمرين

1- معادلة التفاعل :

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

2- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	CH_3COOH +	H_2O	= CH_3COO^- +	H_3O^+
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = CV$	بزيادة	0	0
انتقالية	x	$CV - x$	بزيادة	x	x
نهائية	x_f	$CV - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

3- عبارة $[H_3O^+]$ بدلالة C ، τ :

لدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$$

- اعتمادا على جدول التقدم :

$$[H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [H_3O^+]_f V$$

- باعتبار التفاعل تام يكون :

$$CV - x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = CV$$

بتعويض عبارتي x_f ، x_{max} في عبارة نسبة التقدم النهائي τ_f نجد :

$$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f . V}{CV} = \frac{[H_3O^+]_f}{C} \rightarrow [H_3O^+]_f = \tau C$$

4- إثبات أن $Ka = \frac{\tau^2 C}{1 - \tau}$:

$$Ka = \frac{[CH_3COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f}$$

مما سبق :

$$[H_3O^+]_f = \tau_f C$$

اعتمادا على جدول التقدم :

- $[CH_3COO^-]_f = \frac{x_f}{V} = [H_3O^+]_f = \tau_f C$

- $[CH_3COOH]_f = \frac{CV - x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} = C - [H_3O^+]_f = C - \tau_f\, C = C(1 - \tau_f)$

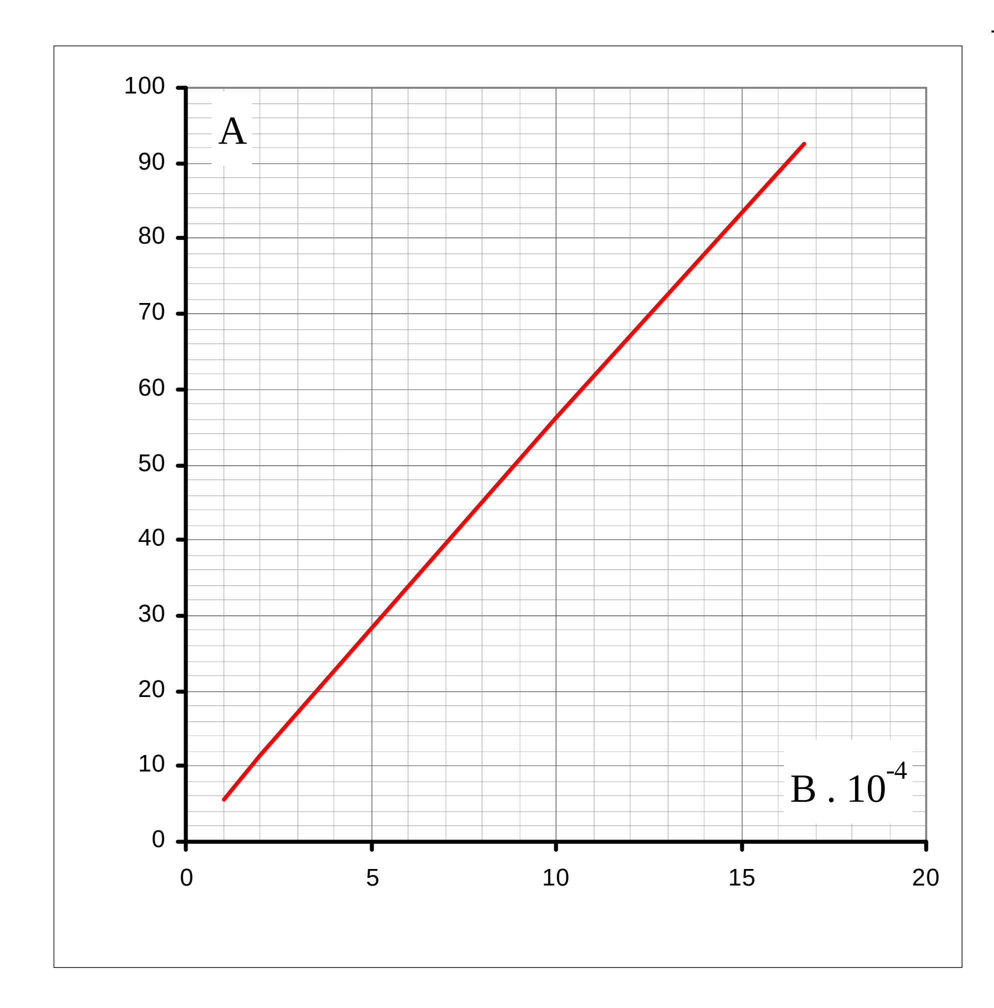
بالتعويض في عبارة Ka نجد :

$$Ka = \frac{\tau_f\, C . \tau_f\, C}{C(1 - \tau_f)} \rightarrow Ka = \frac{\tau_f^{\,2} C}{(1 - \tau_f)}$$

5- أ- إكمال الجدول :

$C\ (mol/L) . 10^{-2}$	17.8	8.77	1.78	1.08
$\tau\ (10^{-2})$	1.0	1.4	3.1	4.0
$A = \frac{1}{C}$	5.62	11.40	56.18	92.60
$B = \frac{\tau_f^{\,2}}{(1 - \tau_f)}\ (10^{-4})$	1.0	2.0	9.9	16.7

البيان $A = f(B)$:



جـ- ثابت الحموضة :

البيان $A = f(t)$ عبارة عن مستقيم يمر من المبدأ معادلته من الشكل $A = a\,B$ و هذا يوافق :

$$\frac{1}{C} = a\,\frac{\tau_f^{\,2}}{1-\tau_f} \quad .... (1)$$

و لدينا نظريا :

$$Ka = \frac{\tau_f^{\,2} C}{(1-\tau_f)} \rightarrow \frac{1}{C} = \frac{1}{Ka}\,\frac{\tau_f^{\,2}}{(1-\tau_f)} \quad .... (2)$$

بمطابقة العلاقتين (1) ، (2) :

$$\frac{1}{Ka} = a \rightarrow Ka = \frac{1}{a}$$

(a هو ميل البيان)

$$a = \frac{92.60 - 0}{16.7.10^{-4} - 0} = 5.54.10^{4}$$

$$Ka = \frac{1}{5.54.10^{4}} = 1.8.10^{-5}$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 019

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2010 - علوم تجريبية) (**)

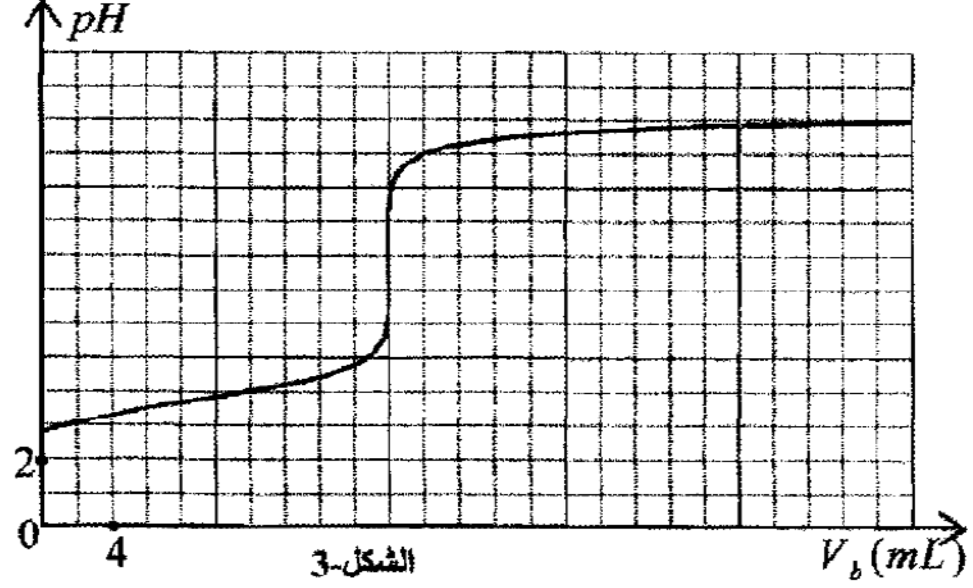
المحاليل المائية مأخوذة في الدرجة $25°C$.

لأجل تعيين قيمة التركيز المولي لمحلول مائي (S_0) لحمض الميثانويك $HCOOH_{(aq)}$ نحقق التجربتين التاليتين :

التجربة الأولى : ناخذ حجما V_0 من المحلول (S_0) و نمدده 10 مرات (أي إضافة $180\ mL$ من الماء المقطر) لنحصل على محلول (S_1) .

التجربة الثانية : نأخذ حجما $V_1 = 20\ mL$ من المحلول الممدد (S_1) و نعايره بمحلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم $(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)})$ تركيزه المولي $C_b = 0.02\ mol.L^{-1}$.

أعطت نتائج المعايرة البيان (الشكل-3) .



الشكل-3

1- اشرح باختصار كيفية تمديد المحلول (S_0) و ما هي الزجاجيات الضرورية لذلك ؟

2- أكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحول الكيميائي الحادث أثناء المعايرة .

3- عين بيانيا إحداثيي نقطة التكافؤ ، و استنتج التركيز المولي للمحلول الممدد (S_1) .

4- أوجد بالاعتماد على البيان القيمة التقريبية لثابت الحموضة Ka للثنائية $(HCOOH_{(aq)}/HCOO^-_{(aq)})$.

5- استنتج قيمة التركيز المولي للمحلول الأصلي (S_0) .

حل التمرين

1- شرح كيفية تمديد المحلول (S_0) و الزجاجيات اللازمة :

- نأخذ 20 mL من المحلول (S_0) و بما أننا نريد تمديدها 10 مرات أي جعل حجمها 10 أضعاف يساوي 200 mL ، نضع الحجم المأخوذ في حوجلة قياسية سعتها 200 mL ، ثم نضيف الماء المقطر إلى غاية بلوغ التدريجة 200 mL من الحوجلة .

2- معادلة التفاعل :

$$HCOOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = HCOO^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

3- إحداثيي نقطة التكافؤ :

$$(V_{bE} = 20\ mL\ \ ,\ \ pH = 8.2\ )$$

تركيز المحلول الممدد :

عند التكافؤ :

$$C_aV_a = C_bV_{bE} \rightarrow C_a = \frac{C_bV_{bE}}{V_a}$$

$$C_a = \frac{0.02\,.\,20}{20} = 0.02\ mol/L$$

4- قيمة Ka الثنائية $(HCOOH/HCOO^-)$:

من نقطة نصف التكافؤ :

$$pH = pKa = 3.8 \rightarrow Ka = 10^{-3.8} = 1.58\ .\ 10^{-4}$$

5- تركيز المحلول الأصلي :

عند تمديد المحلول (S_0) ذو التركيز C_0 نحصل على محلول (S_1) تركيزه C_1 حيث :

$$C_1 = \frac{C_0}{10} \rightarrow C_0 = 10\ C_1 = 10\ .\ 0.02 = 0.2\ mol/L$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 020

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2010 - رياضيات) (**)

نحضر محلول (S) لحمض الإيثانويك (CH_3COOH) لهذا الغرض ندخل كتلة m في حجم قدره 100 mL من الماء المقطر . نقيس pH المحلول (S) بواسطة مقياس الـ pH متر عند الدرجة 25°C فكانت قيمته 3.4 .

1- أكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحول الكيميائي الحادث .

2-أ/ انشئ جدولا لتقدم التفاعل الكيميائي .

ب/ أوجد قيمة التقدم النهائي x_f .

جـ/ إذا علمت أن نسبة التقدم النهائي $\tau_f = 0.039$ بين أن قيمة التركيز المولي $C = 10^{-2}$ mol/L ثم استنتج m قيمة الكتلة المنحلة في المحلول (S) .

3- أحسب كسر التفاعل الابتدائي Q_{ri} و كسر التفاعل عند التوازن Q_{rf} . ما هي جهة تطور الجملة الكيميائية ؟

4- بهدف التأكد من قيمة التركيز المولي C للمحلول (S) ، نعاير حجما $V_a = 10$ mL منه بواسطة محلول أساسي لهيدروكسيد الصوديوم ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) تركيزه المولي $C_b = 4.0 \cdot 10^{-3}$ mol.L^{-1} فيحدث التكافؤ عند إضافة حجم $V_{bE} = 25$ mL من المحلول الأساسي .

أ/ أذكر البروتوكول التجريبي لهذه المعايرة .

ب/ أكتب معادلة التفاعل المنمذج لهذا التحول .

ج/ أحسب قيمة التركيز المولي C للمحلول (S) . قارنها مع القيمة المعطاة سابقا .

د/ ما هي قيمة pH المزيج لحظة إضافة 12.5 mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم ؟

يعطى : $M(O) = 16$ g.mol^{-1} ، $M(C) = 12$ g.mol^{-1} ، $M(H) = 1$ g.mol^{-1}

$pKa(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4.8$

حل التمرين

1- معادلة التفاعل :

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

2- أ- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	CH_3COOH +	H_2O	= CH_3COO^- +	H_3O^+
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = CV$	بزيادة	0	0
انتقالية	x	$CV - x$	بزيادة	x	x
نهائية	x_f	$CV - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

ب- قيمة x_f :

- $pH = 3.4 \rightarrow [H_3O^+]_f = 10^{-3.4} = 4.10^{-4}\ mol/L$
- $n_f(H_3O^+) = [H_3O^+]_f\ V = 4.10^{-4} . 0.1 = 4.10^{-5}\ mol$

من جدول التقدم :

$n_f(H_3O^+) = x_f \rightarrow x_f = 4 . 10^{-5}\ mol$

قيمة m :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]_f}{C} \rightarrow C = \frac{[H_3O^+]_f}{\tau_f}$$

$$C = \frac{4.10^{-4}}{0.039} = 10^{-2}\ mol/L$$

من جهة أخرى :

$$C = \frac{n_0}{V} = \frac{\frac{m}{M}}{V} = \frac{m}{M.V} \rightarrow m = C.M.V$$

- $M(CH_3COOH) = 60\ g/mol$
- $m = 10^{-2} . 60 . 0.1 = 6 . 10^{-2}\ g$

3- كسر التفاعل الابتدائي Q_{ri} :

$$Q_{ri} = \frac{[CH_3COO^-]_i\ [H_3O^+]_i}{[CH_3COOH]_i}$$

عند اللحظة $t = 0$ لم تتشكل شوارد H_3O^+ بعد لذا يكون $[H_3O^+]_i = 0$ و منه يكون : $Q_{ri} = 0$.

- كسر التفاعل عند التوازن :

$$Q_{rf} = \frac{[CH_3COO^-]_f\,[H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f}$$

- مما سبق $[H_3O^+]_f = 4.10^{-4}\ mol/L$ و اعتمادا على جدول التقدم :

- $[H_3O^+]_f = \dfrac{x_f}{V}$
- $[CH_3COO^-]_f = \dfrac{x_f}{V} \rightarrow [CH_3COO^-]_f = [H_3O^+] = 4.10^{-4}\ mol/L$
- $[CH_3COOH]_f = \dfrac{CV - x_f}{V} = C - \dfrac{x_f}{V} \rightarrow [CH_3COOH]_f = C - [H_3O^+]$

$$[CH_3COOH]_f = 10^{-2} - 4.10^{-4} = 9.6.10^{-3}\ mol/L$$

بالتعويض في عبارة Q_{rf} نجد :

$$Q_{rf} = \frac{4.10^{-4}.4.10^{-4}}{9.6.10^{-3}} = 1.6.10^{-5}$$

جـ- جهة تطور الجملة : (هذا السؤال خاص بوحدة مراقبة تطور جملة كيميائية)

نلاحظ $Q_{ri} < Q_{rf}$ ، إذن تطور الجملة يكون في الإتجاه المباشر أي في جهة تشكل H_3O^+ .

4- أ- البروتوكول التجريبي :

- نضع $V_a = 10\ ml$ من محلول حمض الإيثانويك في بيشر ثم نضيف له قطرات من كاشف مناسب .
- نضع محلول الصود ذو التركيز $C_b = 4\ .\ 10^{-4}\ mol/L$ في السحاحة عند التدريجة (صفر) .
- نقطر قطرة قطرة محلول الصود بواسطة السحاحة إلى أن يتغير اللون ، و الذي يدل على بلوغ التكافؤ .
- نسجل الحجم اللازم للتكافؤ C_{bE} .

ب- معادلة التفاعل :

$$CH_3COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

جـ- حساب التركيز C_a :

- عند التكافؤ :

$$C_aV_a = C_bV_{bE} \rightarrow C_a = \frac{C_b\,V_{bE}}{V_a}$$

$$C_a = \frac{4.10^{-3}.0.025}{0.01} = 0.01\ mol/L$$

و هي توافق النتيجة المتحصل عليها سابقا .

د- قيمة الـ pH عند إضافة 12.5 mL من محلول الصود :

نلاحظ أن الحجم $V_b = 12.5\ mL$ مساوي لنصف الحجم المضاف عند التكافؤ $V_{bE} = 25\ mL$ ، هذا يعني أن المعايرة عند إضافة هذا الحجم من محلول الصود بلغت نقطة لتكافؤ ، و معلوم أن عند هذه النقطة يكون :

$$pH = pKa = 4.8$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 021 المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2011 - رياضيات) (**)

محلول مائي لحمض الإيثانويك CH_3COOH ، حجمه V_0 و تركيزه المولي $C_0 = 1.0 \cdot 10^{-2}\ mol.L^{-1}$.

1- أكتب معادلة التفاعل المنمذجة لانحلال حمض الإيثانويك في الماء .

2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل . نرمز بـ $x_{éq}$ إلى تقدم التفاعل عن التوازن .

3- أكتب عبارة كل من :

أ- نسبة التقدم النهائي τ_f بدلالة C_0 و $[H_3O^+_{(aq)}]_f$.

ب- كسر التفاعل عند التوازن ، و بين أنه يمكن كتابته على الشكل : $Q_{r\,éq} = \dfrac{[H_3O^+_{(aq)}]^2_{éq}}{C_0 - [H_3O^+_{(aq)}]_{éq}}$.

جـ- الناقلية النوعية $\sigma_{éq}$ عند التوازن بدلالة $\lambda(H_3O^+)$ ، $\lambda(CH_3COO^-)$ و $[H_3O^+_{(aq)}]_{éq}$ ، نهمل $[HO^-_{(aq)}]_{éq}$ أمام $[H_3O^+_{(aq)}]_{éq}$.

4- باستخدام العلاقات المستنتجة سابقا ، أكمل الجدول الموالي :

المحلول	$C\ (mol.L^{-1})$	$\sigma_{éq}\ (S.m^{-1})$	$[H_3O^+_{(aq)}]_{éq}\ (mol.L^{-1})$	$\tau_f\ (\%)$	$Q_{e\,éq}$
S_0	$1.0 \cdot 10^{-2}$	0.016			
S_1	$5.0 \cdot 10^{-2}$	0.036			

علما أن : $\lambda(H_3O^+) = 35.0\ mS.m^2.mol^{-1}$ و $\lambda(CH_3COO^-) = 3.6\ mS.m^2.mol^{-1}$

ب- استنتج تأثير التركيز المولي للمحلول على كل من :

- نسبة التقدم النهائي τ_f .
- كسر التفاعل عند التوازن $Q_{r\,éq}$.

حل التمرين

1- معادلة التفاعل المنمذج لانحلال CH_3COOH :

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

2- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	CH_3COOH +	H_2O	= CH_3COO^- +	H_3O^+
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = C_0V$	بزيادة	0	0
انتقالية	x	$C_0V - x$	بزيادة	x	x
نهائية	x_f	$C_0V - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

3- أ- عبارة τ_f بدلالة $[H_3O^+]_f$ ، C_0 :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$$

- من جدول التقدم و باعتبار التفاعل تام :

$$C_0V - x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = C_0V$$

و لدينا :

$$[H_3O^+]_f = \frac{n_f(H_3O^+)}{V}$$

من جدول التقدم : $n_f(H_3O^+) = x_f$ و منه :

$$[H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [H_3O^+]_f V$$

و بتعويض عبارتي x_f و x_{max} في عبارة τ_f يكون :

$$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f V}{C_0V} \rightarrow \tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C_0}$$

ب- كسر التفاعل :

$$Q_{rf} = \frac{[CH_3COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f}$$

اعتمادا على جدول التقدم :

- $[H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V}$
- $[CH_3COO^-]_f = \frac{x_f}{V} = [H_3O^+]_f$
- $[CH_3COOH]_f = \frac{C_0V - x_f}{V} = C_0 - \frac{x_f}{V} = C_0 - [H_3O^+]_f$

بالتعويض في عبارة كسر التفاعل عند التوازن :

$$Q_{rf} = \frac{[H_3O^+]_f [H_3O^+{}_f]}{C_0 - [H_3O^+]_f} = \frac{[H_3O]_f^2}{C_0 - [H_3O^+]_f}$$

و كون أن الجملة الكيميائية تبلغ حالتها النهاية عندما يحدث التوازن نكتب أيضا :

$$Q_{r\,éq} = \frac{[H_3O]_{éq}^2}{C_0 - [H_3O^+]_{éq}}$$

جـ- عبارة $\sigma_{éq}$:

$$\delta_{éq} = \sigma_f = \lambda(CH_3COO^-)[CH_3COO^-]_f + \lambda(H_3O^+)[H_3O^+]_f$$

مما سبق و اعتمادا على جدول التقدم :

$$[CH_3COO^-]_f = [H_3O^+]_f$$

و منه يصبح :

$$\delta_{éq} = \sigma_f = \lambda(CH_3COO^-)[H_3O^+]_f + \lambda(H_3O^+)[H_3O^+]_f$$

$$\delta_{éq} = \sigma_f = (\lambda(CH_3COO^-) + \lambda(H_3O^+))[H_3O^+]_f$$

يمكن أيضا كتابة العلاقة على الشكل التالي :

$$\delta_{éq} = (\lambda(CH_3COO^-) + \lambda(H_3O^+))[H_3O^+]_{éq}$$

4- أ- إكمال الجدول :

من العلاقة السابقة يمكن كتابة :

$$[H_3O^+]_{éq} = \frac{\delta_{éq}}{\lambda(CH_3COO^-) + \lambda(H_3O^+)}$$

و لدينا مما سبق :

$$Q_{r\,éq} = \frac{[H_3O]_{éq}^2}{C_0 - [H_3O^+]_{éq}} \quad ، \quad \tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C_0}$$

من خلال هذه العلاقات نملأ الجدول مع الأخذ بعين أنه عند حساب $[H_3O^+]_{éq}$ تكون الوحدة بـ mol/m^3 و لتحويلها إلى mol/L نقسم على 1000 ، كما أن قيمة τ_f مطلوبة بـ % لذا النتيجة المتحصل عليها تضرب في 100

المحلول	C $(mol.L^{-1})$	$\sigma_{éq}$ $(S.m^{-1})$	$[H_3O^+_{(aq)}]_{éq}$ $(mol.L^{-1})$	τ_f (%)	$Q_{e\ éq}$
S_0	$1.0 . 10^{-2}$	0.016	$4.150 . 10^{-4}$	4.15	$1.8 . 10^{-5}$
S_1	$5.0 . 10^{-2}$	0.036	$9.326 . 10^{-4}$	1.86	$1.8 . 10^{-5}$

ب- تأثير التركيز المولي على τ_f ، $Q_{r\ éq}$ عند التوازن :

اعتمادا على النتائج المتحصل عليها سابقا و المدونة في الجدول السابق يمكن استنتاج ما يلي :

- كلما ازداد التركيز المولي للمحلول تناقصت نسبة التقدم النهائي τ_f .
- كسر التفاعل عند التوازن لا يتأثر بالتركيز المولي للمحلول .

تمارين مقترحة

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

3AS U04 - Exercice 022 المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2013 - رياضيات) (**)

1- نحضر محلولا مائيا (S_1) لحمض الإيثانويك $CH_3\text{-}COOH$ ، و ذلك بانحلال كتلة : $m = 0.72\ g$ من حمض الإيثانويك النقي في $800\ mL$ من الماء المقطر . في درجة الحرارة $25°C$ ، كانت قيمة الـ pH لمحلوله 3.3 .

أ- أحسب C_1 التركيز المولي للمحلول (S_1) .

ب- اكتب المعادلة المنمذجة لتفاعل حمض الإيثانويك مع الماء .

جـ- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل .

د- عبر عن التقدم x_{eq} عند التوازن بدلالة : pH و V ، حيث V حجم المحلول (S_1) .

هـ- بين أن قيمة الـ pKa للثنائية : CH_3COOH/CH_3COO^- هي : 4.76 .

2- نمزج حجما V_1 من المحلول (S_1) كمية مادته n_0 مع حجم V_2 من محلول النشادر له نفس كمية المادة n_0 .

أ- أكتب معادلة التفاعل الحادث بين : $CH_3\text{-}COOH$ و NH_3 .

ب- احسب ثابت التوزان K .

جـ- بين أن النسبة النهائية τ_{eq} لتقدم التفاعل يمكن كتابتها على الشكل : $\tau_{eq} = \dfrac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}$.

د- احسب τ_{eq} . ماذا تستنتج ؟

تعطى : $pKa(NH_4^+/NH_3) = 9.2$ ، $M(H) = 1\ g/mol$ ، $M(C) = 12\ g/mol$ ، $M(O) = 16\ g/mol$.

حل التمرين

1- أ- التركيز C_1 :

$$C_1 = \frac{n_0(CH_3COOH)}{V} = \frac{\frac{m_0}{M}}{V} = \frac{m}{M.V}$$

• $M(CH_3COOH) = 60\,g/mol$

• $C = \frac{0,72}{60 \times 0,8} = 1,5 \times 10^{-2}\ mol/L$

ب- معادلة انحلال CH_3COOH :

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+$$

جـ- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	CH_3COOH +	H_2O =	CH_3COO^- +	H_3O^+
الابتدائية	$x=0$	$n_0 = C_aV_a$	بزيادة	0	0
الانتقالية	$x>0$	$C_aV_a - x$	بزيادة	x	x
النهائية (توازن)	x_{eq}	$C_aV_a - x_{eq}$	بزيادة	x_{eq}	x_{eq}

د- التقدم x_{eq} بدلالة pH ، V :

$$[H_3O^+]_{eq} = \frac{n_{eq}(H_3O^+)}{V}$$

واعتماداً على جدول التقدم :

$$n_{eq}(H_3O^+) = x_{eq} \rightarrow [H_3O^+]_{eq} = \frac{x_{eq}}{V}$$

$$x_{eq} = [H_3O^+]_{eq} \times V \longrightarrow x_{eq} = 10^{-pH} \times V$$

هـ- إثبات $pKa = 4,76$:

نكتب أولاً Ka :

$$Ka = \frac{[CH_3COO^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}}$$

اعتماداً على جدول التقدم .

- $[H_3O^+]_{eq} = \frac{x_{eq}}{V}$

- $[CH_3COO^-]_{eq} = \frac{x_{eq}}{V} = [H_3O^+]_{eq} = 10^{-3,3} = 5,01 \times 10^{-4}\ mol/L$

- $[CH_3COOH]_{eq} = \frac{CV - x_{eq}}{V} = \frac{CV}{V} - \frac{x_{eq}}{V} = C - [H_3O^+]_{eq}$

$= 1,5 \times 10^{-2} - 5,01 \times 10^{-4} = 1,45 \times 10^{-2}\ mol/L$

اذن :

$Ka = \frac{5,01 \times 10^{-4} \times 5,01 \times 10^{-4}}{1,45 \times 10^{-2}} = 1,73 \times 10^{-5}$

- $pKa = -\log Ka = 4,76$

2- أ- معادلة التفاعل الحادث بين CH_3COOH و NH_3 :

$CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + NH^+_{4(aq)}$

ب- ثابت التوازن K :

$K = \frac{[CH_3COO^-]_{eq}[NH_4^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq} \cdot [NH_3]_{eq}} = \frac{[CH_3COO^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} \cdot \frac{[NH_4^+]_{eq}}{[NH_3]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}$

$K = Ka_1(CH_3COOH/CH_3COO^-) \times \frac{1}{Ka(NH_4^+/NH_3)} \rightarrow K = \frac{Ka_1}{Ka_2}$

- $pKa_1 = 4,76 \rightarrow Ka_1 = 1,73 \times 10^{-5}$

- $pKa_2 = 9,2 \rightarrow Ka_2 = 10^{-9,2} = 6,30 \times 10^{-10}$

اذن :

$K = \frac{1,73 \times 10^{-5}}{6,30 \times 10^{-10}} = 2,75 \times 10^{4}$

جـ- اثبات : $\tau_{eq} = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$

لدينا :

$K = \frac{[CH_3COO^-]_{eq}[NH_4^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}[NH_3]_{eq}}$

اعتمادًا على جدول التقدم نكتب :

$K = \frac{\frac{x_{eq}}{V} \cdot \frac{x_{eq}}{V}}{\frac{CV - x_{eq}}{V} \cdot \frac{CV - x_{eq}}{V}}$

$$K = \frac{(x_{eq})^2}{(CV - x_{eq})^2} \longrightarrow K = \left(\frac{x_{eq}}{CV - x_{eq}}\right)^2$$

$$\sqrt{K} = \frac{x_{eq}}{CV - x_{eq}}$$

لدينا:

$$\tau_f = \frac{x_{eq}}{x_{max}} \longrightarrow x_{eq} = \tau_{eq} \times x_{max}$$

من جدول التقدم وباعتبار التفاعل تام:

$$CV - x_{max} = 0 \longrightarrow x_{max} = CV$$

ومنه:

$$\sqrt{K} = \frac{\tau_{eq} \times CV}{CV - \tau_{eq} \times CV} = \frac{\tau_{eq} \times CV}{CV(1 - \tau_{eq})} = \frac{\tau_{eq}}{1 - \tau_{eq}}$$

$$\sqrt{K}(1 - \tau_{eq}) = \tau_{eq}$$

$$\sqrt{K} - \sqrt{K}\tau_{eq} = \tau_{eq}$$

$$\sqrt{K} = \tau_{eq} + \sqrt{K}\tau_{eq}$$

$$\sqrt{K} = \tau_{eq}(1 + \sqrt{K}) \longrightarrow \tau_{eq} = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$$

د- قيمة τ_{eq}:

$$\tau_{eq} = \frac{\sqrt{2,75 \times 10^4}}{1 + \sqrt{2,75 \times 10^4}} = 0,99 \simeq 1$$

$\tau_{eq} = 1$ ، نستنتج أن التفاعل الحادث بين CH_3COOH و NH_3 يكون تام.

تمارين مقترحة

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

3AS U04 - Exercice 023

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2013 - رياضيات) (**)

كتب على قارورة ما يلي : محلول حمض الإيثانويك CH_3COOH ، تركيزه المولي C_a .

1- بهدف تحديد التركيز المولي لمحلول حمض الإيثانويك ، قيس الـ pH له فوجد 3.8 في درجة الحرارة 25°C .

أ- اكتب معادلة انحلال حمض الإيثانويك في الماء .

ب- اكتب عبارة نسبة التقدم عند التوازن بدلالة : C_a و $[H_3O^+]_{eq}$.

جـ- استنتج التركيز المولي لمحلول حمض الإيثانويك C_a ، علما أن : $\tau_{eq} = 0.0158$.

2- بهدف التأكد من قيمة C_a ، نعاير حجما $V_a = 18\ mL$ من محلول حمض الإيثانويك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ، تركيزه المولي : $C_b = 1.0 . 10^{-2}\ mol$ ، استعمال تجهيز ExAO مكن الحصول على (الشكل) .

أ- أنشئ جدولا لتقدم تفاعل المعايرة .

ب- جِد إحداثيتي نقطة التكافؤ $E(V_{bE}, pH_E)$ ، ثم احسب C_a .

3- عند إضافة حجم : $V_b = 9\ ml$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم ، نجد pH المزيج هو 4.8 .

أ- عبر عن النسبة $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ بدلالة pH و pKa ، ثم احسبها .

ب- عبر عن النسبة السابقة بدلالة تقدم التفاعل x ، ثم استنتج قيمة x .

جـ- احسب النسبة النهائية للتقدم τ_f ، ماذا تستنتج ؟

يعطى : $pKa(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4.8$.

حل التمرين

1- معادلة تفاعل المعايرة؟

$$C_6H_5COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = C_6H_5COO^-_{(aq)} + H_3O^+$$

ب- عبارة τ_f بدلالة C_a ، $[H_3O^+]_f$:

$$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C_a}$$

جـ- التركيز C_a ؟

من عبارة τ_f السابقة :

$$C_a = \frac{[H_3O^+]_f}{\tau_f}$$

$$pH = 3,8 \rightarrow [H_3O^+]_f = 10^{-3,8} = 1,58 \times 10^{-4}$$

$$C_a = \frac{1,58 \times 10^{-4}}{0,0158} = 10^{-2} \ mol/L$$

جـ-2- جدول التقدم ؟

		C_6H_5COOH +	HO^- =	$C_6H_5COO^-$ +	H_2O
الابتدائية	$x=0$	$n_{0a} = C_aV_a$	$n_{0b} = C_bV_b$	0	بوفرة
الانتقالية	x	$C_aV_a - x$	$C_bV_b - x$	x_f	بوفرة
نهائية	x_f	$C_aV_a - x_f$	$C_bV_b - x_f$	x_f	بوفرة

ب- إحداثي نقطة التكافؤ ؟

$$E\left(V_{bE} = 18 \ mL \ , \ pH_E = 8,4\right)$$

- قيمة C_a ؟
عند التكافؤ ؟

$$C_aV_a = C_bV_{bE} \rightarrow C_a = \frac{C_bV_{bE}}{V_a}$$

$$C_a = \frac{10^{-2} \times 18 \times 10^{-3}}{18 \times 10^{-3}} = 10^{-2} \ mol/L$$

3- عبارة $\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f}$ بدلالة pH ، pKa :

اعتمادا على جدول التقدم :

$$Ka = \frac{[CH_3COO^-]_f[H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f}$$

$$\log Ka = \log\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} + \log[H_3O^+]$$

$$-\log Ka = -\log\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} - \log[H_3O^+]$$

$$pKa = -\log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} + pH$$

$$\log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = pH - pKa \rightarrow \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 10^{pH-pKa}$$

*قيمة النسبة :

من المنحنى $pH = f(V_b)$:

$$V_b = 9mL \longrightarrow pH = 4,8$$

وحيث أن $pKa = 4,8$ يكون :

$$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 10^{4,8-4,8} \rightarrow \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1$$

ب- عبارة $\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f}$ بدلالة x :

اعتمادا على جدول التقدم :

- $[CH_3COO^-] = \frac{x}{V_S}$
- $[CH_3COOH] = \frac{C_aV_a - x}{V_S}$

$$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{\frac{x}{V_S}}{\frac{C_aV_a - x}{V}} \longrightarrow \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x}{C_aV_a - x}$$

- قيمة x عند اضافة $V_b = 9mL$:

وجدنا سابقا اعتمادا على المنحنى $pH = f(V_b)$ عند اضافة $V_b = 9mL$:

$$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1$$

وحيث أن :

$$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x}{C_bV_b - x}$$

يكون :

$$\frac{x}{C_a V_a - x} = 1 \longrightarrow x = C_a V_a - x$$

$$2x = C_a V_a \rightarrow x = \frac{C_a V_a}{2}$$

$$x = \frac{10^{-2} \times 18 \times 10^{-3}}{2} = 9 \times 10^{-5}\ mol$$

جـ- نسبة التقدم النهائي :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$$

عند إضافة $V_b = 9mL$ (قبل التكافؤ) يكون HO^- هو المتفاعل المحد. وعليه :

$$x_{max} = C_b V_b = 10^{-2} \times 9 \times 10^{-3} = 9 \cdot 10^{-5}\ mol$$

وجدنا سابقا :

$$x_f = 9 \cdot 10^{-5}\ mol$$

إذن :

$$\tau_f = \frac{9 \times 10^{-5}}{9 \times 10^{-5}} = 1$$

نستنتج أن تفاعل المعايرة تام .

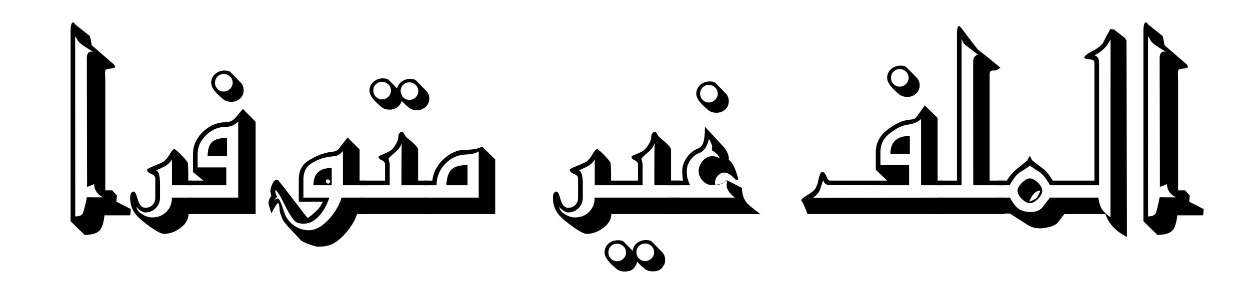
تمارين مقترحة

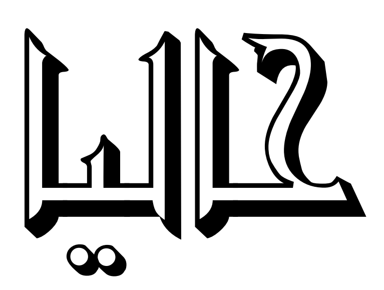
www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

3AS U04 - Exercice 024 المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (**)





في أقرب وقت إن شاء اللّه

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 025

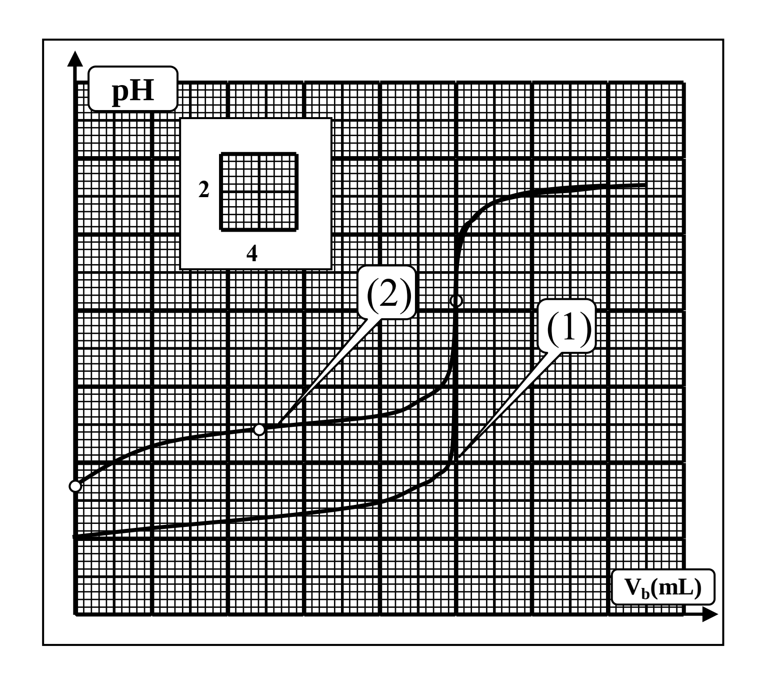
المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (**)

كل المحاليل تؤخذ في درجة حرارة 25°C .

محلولين حمضيين HA_1 ، HA_2 تركيزهما على الترتيب C_{a1} ، C_{a2} أحدهما قوي و الآخر ضعيف ، نأخذ $V_a = 20\ mL$ من كل محلول حمضي و نعايره بمحلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+ + HO^-)$ تركيزه المولي $C_b = 10^{-2}\ mol.L^{-1}$. نتابع في كل معايرة تطور الـ pH بدلالة حجم الأساس المضاف V_B فنحصل على البيانين (1) و (2) ، حيث يوافق البيان (1) معايرة الحمض (HA_1) و يوافق البيان (2) معايرة الحمض (HA_2) (الشكل) .



1- أ- أرسم شكل تخطيطي لعملية المعايرة محددا بعض الاحتياطات الأمنية الوقائية المتخذة .

2- أ- بالإستعانة بالبيانين (1) ، (2) (الشكل-2) :

أ- صنف الحمضين HA_1 ، HA_2 المستعملين إلى (قوي أم ضعيف) .

ب- اكتب معادلة التفاعل المنمذج لكل معايرة .

جـ- عرف التكافؤ ، بين أن للحمضين نفس التركيز الابتدائي : $C_A = C_{A1} = C_{A2}$ ثم أحسبه .

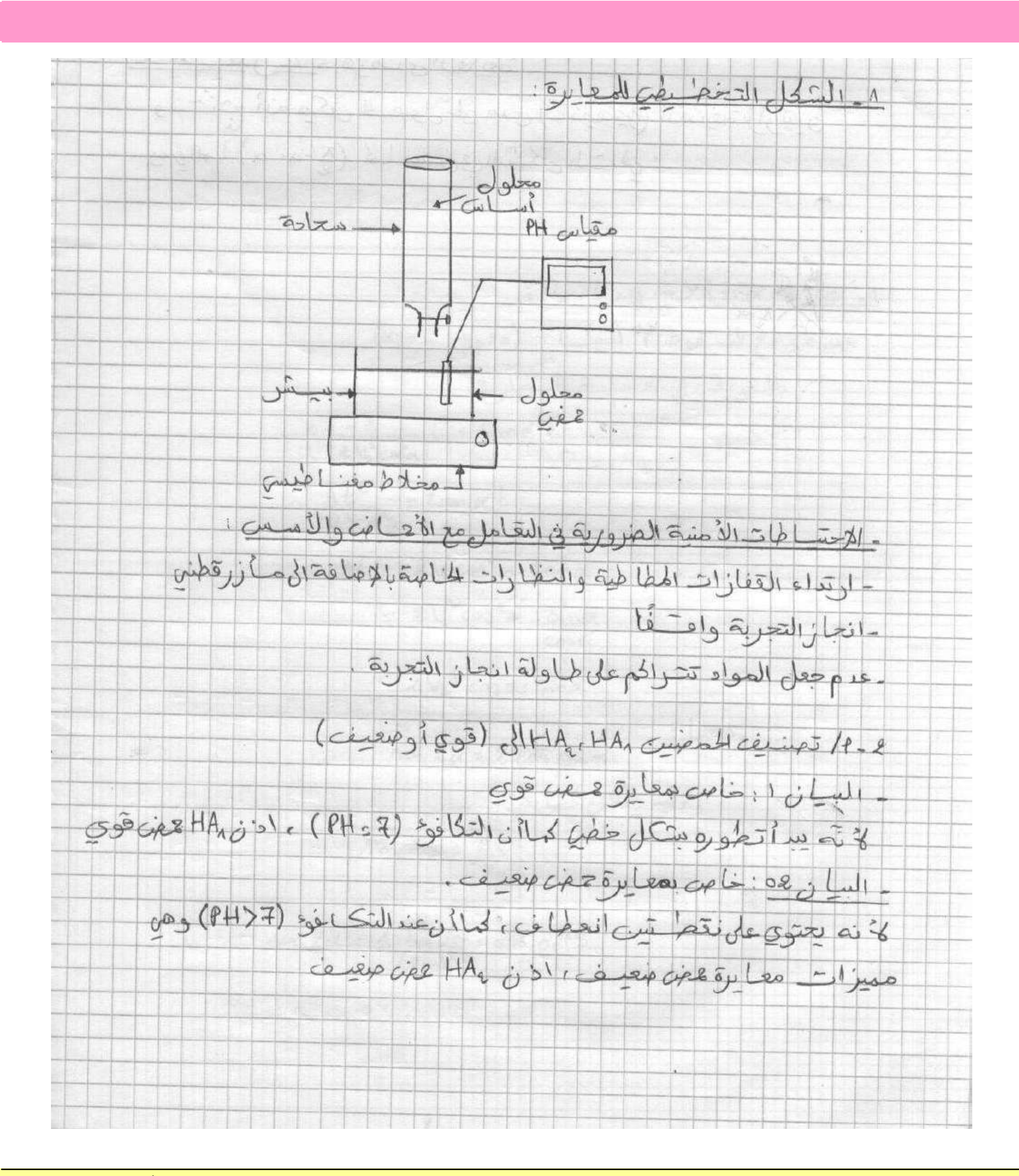
3- عين قيمة الـ pKa للثنائية (أساس/حمض) .

4- ما هو الكاشف الملون المناسب لكل عملية معايرة من بين الكواشف التالية :

الكاشف	مجال التغير اللوني
أزرق البروموتيمول	6.1 - 7.6
أحمر الميثيل	4.2 - 6.3
الفينول فتالين	8.2 - 10.0
الهيليالتين	3.1 - 4.4

5- نفرض أن HA_2 هو الحمض الضعيف .
أ- أكتب معادلة تفاعله مع الماء .
ب- أنشئ جدولا للتقدم ، و استنتج قيمة التقدم النهائي .

حل التمرين



1- الشكل التخطيطي للمعايرة :

سحاحة
محلول أساس
مقياس PH
بيشر
محلول حمضي
مخلاط مغناطيسي

- الاحتياطات الأمنية الضرورية في التعامل مع الأحماض والأسس :
- ارتداء القفازات المطاطية والنظارات الخاصة بالإضافة الى مئزر قطني
- انجاز التجربة واقفًا
- عدم جعل المواد تتراكم على طاولة انجاز التجربة .

2- أ/ تصنيف الحمضين HA_1 ، HA_2 الى (قوي أو ضعيف)

- البيان 1 : خاص بمعايرة حمض قوي
لأنه يبدأ تطوره بشكل خطي كما أن التكافؤ (PH = 7) ، اذن HA_1 حمض قوي

- البيان 02 : خاص بمعايرة حمض ضعيف .
لأنه يحتوي على نقطتين انعطاف ، كما أن عند التكافؤ (PH > 7) وهي مميزات معايرة حمض ضعيف ، اذن HA_2 حمض ضعيف

د- معادلة التفاعل المنمذج لكل معايرة :

1- معايرة الحمض HA_1 القوي :

$$H_3O^+ + HO^- = 2H_2O$$

2- معايرة الحمض HA_2 الضعيف :

$$HA_2 + HO^- = A_2^- + H_2O$$

ت- تعريف التكافؤ :

عند التكافؤ تتفاعل كل كمية النوع الكيميائي المتفاعل في المحلول المعاير مع كل كمية النوع الكيميائي المتفاعل في المحلول المعاير، أي يكون التفاعل عند التكافؤ في الشروط الستوكيومترية .

- اثبات أن $C_a = C_{a_1} = C_{a_2}$

في معايرة الحمض القوي HA_1 يكون عند التكافؤ :

$$C_{a_1} \cdot V_{a_1} = C_b \cdot V_{bE_1} \quad \text{....} (1)$$

- في معايرة الحمض الضعيف HA_2 عند التكافؤ :

$$C_{a_2} \cdot V_{a_2} = C_b \cdot V_{bE_2} \quad \text{.....} (2)$$

- من البيان :

$$V_{bE_1} = V_{bE_2}$$

ومنه اعتماداً على (1) و (2)

يمكن كتابة :

$$C_{a_1} \cdot V_{a_1} = C_{a_2} \cdot V_{a_2}$$

ومنه :

$$V_{a_1} = V_{a_2} = 20 mL$$

يكون :

$$C_{a_1} = C_{a_2} = C_a$$

- قيمة C_a :

من أحد العلاقتين السابقتين ولتكن (1) نكتب :

$$C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_{bE}$$

$$C_a = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a}$$

$$C_a = \frac{10^{-2} \times 20 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 10^{-2} mol/l$$

3- قيمة الـ pKa للثنائية (HA_2 / A_2^-):

من البيان ② وعند نقطة نصف التكافؤ تكون :

$pH = pKa = 4,8$

4- الكاشف المناسب لكل معايرة:

معايرة الحمض القوي HA_1 :

عند التكافؤ $pH = 7$ ، ومنه الكاشف المناسب هو:

أزرق البروموتيمول ، لأن مجال تغير لونه يتضمن قيمة الـ pH عند التكافؤ

معايرة الحمض الضعيف HA_2 :

عند التكافؤ $pH = 8,2$ ومنه الكاشف المناسب هو: الفينول فتالين

لنفس السبب السابق.

5- أ/ معادلة تفاعل الحمض الضعيف HA_2 مع الماء:

$$HA_2 + H_2O = A_2^- + H_3O^+$$

ب- جدول التقدم:

الحالة	التقدم	HA_2	$+ H_2O$	$= A_2^-$	$+ H_3O^+$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = C_a V_a$	بز	0	0
انتقالية	x	$C_a V_a - x$	بز	x	x
نهائية	x_f	$C_a V_a - x_f$	بز	x_f	x_f

- قيمة x_f :

pH محلول الحمض الضعيف HA_2 يوافق في البيان السابق قيمة

الـ pH قبل المعايرة في المنحنى ② الموافق لهذا الحمض

إذن : $pH = 3,4$ في محلول الحمض الضعيف HA_2 وعليه في هذا المحلول:

$[H_3O^+] = 10^{-3,4} \simeq 4 \cdot 10^{-4}\ mol/l$

واعتمادا على جدول التقدم :

$[H_3O^+] = \frac{x_f}{V_a} \rightarrow x_f = [H_3O^+]_f \cdot V_a$

$x_f = 4 \cdot 10^{-4} \times 10 \times 10^{-3}$

$= 8 \cdot 10^{-6}\ mol$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

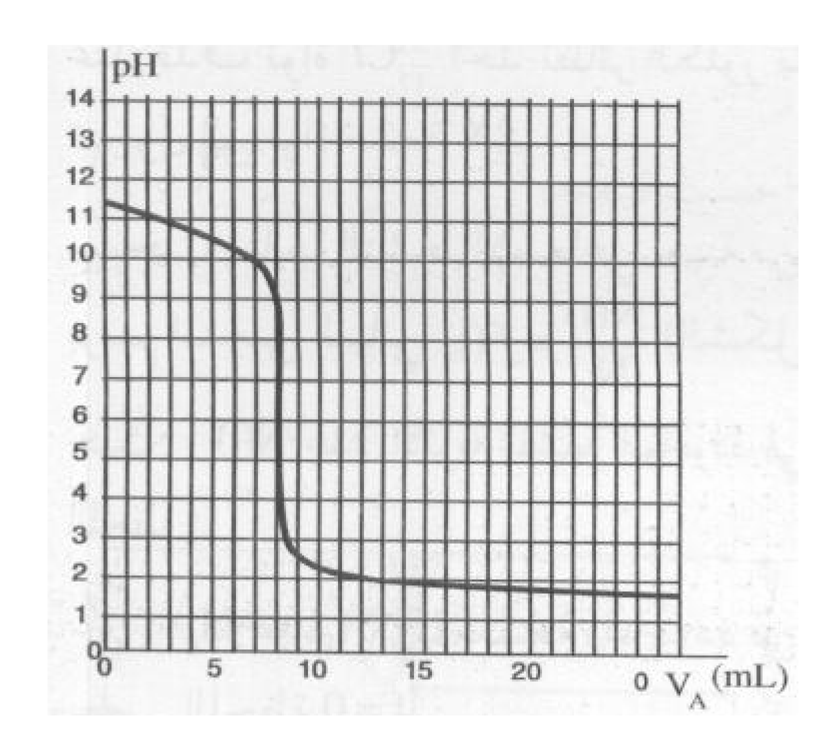
3AS U04 - Exercice 026

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (**)

نحقق المعايرة الـ pH مترية لحجم $V_B = 50 \text{ mL}$ من محلول مثيل أمين CH_3NH_2 تركيزه المولي C_B بواسطة محلول A لحمض كلور الهيدروجين $(H_3O^+ + Cl^-)$ تركيزه المولي $C_A = 0.1 \text{ mol/L}$. الشكل المقابل يمثل المنحنى الموافق للمعايرة و الذي يمثل تطور pH المحلول بدلالة حجم الحمض المضاف V_A .



1- أ- أعط تعريف برنشتد للأساس .

ب- كيف تبين أن محلول مثيل أمين عبارة عن أساس .

2- اكتب معادلة تفاعل المعايرة . أذكر خصائصه .

3- عين احداثيتي نقطة التكافؤ و استنتج التركيز C_B .

4- بين أن انحلال ميثيل أمين في الماء محدودا (غير تام) .

5- اعتمادا على البيان ، أوجد قيمة pK_a الثنائية .

6- أ- احسب النسبة $\frac{[CH_3NH_2]}{[CH_3NH_3^+]}$ عند إضافة حجم $V_A = 8 \text{ mL}$.

ب- عبر عن النسبة السابقة بدلالة : V_B ، C_B و x_E (قيمة التقدم عند التكافؤ) ، ثم استنتج قيمة x_E .

7- احسب نسبة التقدم النهائي τ لتفاعل المعايرة عند التكافؤ . ماذا تستنتج ؟

8- احسب ثابت التوازن K لتفاعل المعايرة . هل توافق هذه النتيجة استناجك في السؤال-7 .

حل التمرين

1-أ/ تعريف برونشتد للأساس:

الأساس هو كل فرد كيميائي جزيئيا كان أم شارديا قادر على اكتساب بروتون هيدروجين H^+ أو أكثر.

ب/ تبيين أن محلول مثيل أمين عبارة عن أساس:

* من البيان وقبل المعايرة كان:

$pH = 11,4 > 7$

اذن محلول مثيل أمين عبارة عن أساس ضعيف

~~(يمكن أيضا تبيين)~~.

2- معادلة المعايرة:

$$CH_3-NH_2 + H_3O^+ = CH_3-NH_3^+ + H_2O$$

* خصائصها:

- تام
- سريع

3- احداثيتي نقطة التكافؤ:

$(V_A = 8ml, pH = 6,4)$

التركيز C_B:

عند التكافؤ:

$$C_B \cdot V_B = C_A \cdot V_{AE}$$

$$C_B = \frac{C_A \cdot V_{AE}}{V_B}$$

$$C_B = \frac{0,2 \cdot 8 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 0,016\ mol/l$$

4- اثبات أن انحلال ميثيل أمين في الماء محدود :

- نحسب نسبة التقدم النهائي :

$$\tau_f = \frac{[HO^-]}{C_B}$$

• $pH = 11{,}4 \rightarrow [H_3O^+] = 10^{-11,4} \simeq 4 \cdot 10^{-12} \, mol/l$

• $[HO^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-12}} \simeq 2{,}5 \times 10^{-3} \, mol/l$

• $C_B = 1{,}6 \cdot 10^{-2} \, mol$

$$\tau_f = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-3}}{1{,}6 \cdot 10^{-2}} = 0{,}16$$

نلاحظ أن $\tau_f < 1$

مما يدل على أن الميثيل أمين أساس ضعيف

5- قيمة pK_a الثنائية $(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2)$:

من البيان وعند نصف التكافؤ

$$pH = pKa = 10{,}6$$

6- حساب النسبة $\frac{[CH_3-NH_2]}{[CH_3-NH_3^+]}$ عند اضافة $V_A = 8ml$:

$$pH = pKa + \log \frac{[CH_3NH_2]}{[CH_3NH_3^+]}$$

$$\log \frac{[CH_3NH_2]}{[CH_3NH_3^+]} = pH - pKa \Rightarrow \frac{[CH_3NH_2]}{[CH_3NH_3^+]} = 10^{pH-pKa}$$

* من البيان عند اضافة $V_A = 8ml$ من محلول HCl يكون : $pH = 6{,}4$

ومنه :

$$\frac{[CH_3NH_2]}{[CH_3-NH_3^+]} = 10^{6,4-10,6} = 6{,}3 \cdot 10^{-5}$$

ب- التعبير عن $\frac{[CH_3-NH_2]}{[CH_3-NH_3^+]}$ بدلالة C_B ، V_B و x_E :

نمثل جدول التقدم المنمذج لتفاعل المعايرة :

الحالة	التقدم	CH_3NH_2 +	H_3O^+ =	$CH_3NH_3^+$ +	H_2O
ابتدائية	$x=0$	$n_0 = C_B \cdot V_B$	$n_0' = C_A \cdot V_A$	0	بزيادة
انتقالية	x	$C_B \cdot V_B - x$	$C_A \cdot V_A - x$	x	بزيادة
نهائية	x_E	$C_B \cdot V_B - x_E$	$C_A \cdot V_A - x_E$	x_E	بزيادة

من جدول التقدم :

$$n(CH_3NH_2) = C_B \cdot V_B - x_E$$

$$n(CH_3NH_3^+) = x_E$$

ومنه :

$$\bullet\ [CH_3NH_2] = \frac{C_B \cdot V_B - x_E}{V_S} \quad \ldots ①$$

$$\bullet\ [CH_3NH_3^+] = \frac{x_E}{V_S} \quad \ldots ②$$

بقسمة ① على ② نجد :

$$\frac{[CH_3NH_2]}{[CH_3NH_3^+]} = \frac{\frac{C \cdot V_B - x_E}{V_S}}{\frac{x_E}{V_S}} = \frac{C_B \cdot V_B - x_E}{x_E}$$

$$\frac{[CH_3NH_2]}{[CH_3NH_3^+]} = \frac{C_B \cdot V_B}{x_E} - 1$$

* قيمة x_E :

من العلاقة السابقة :

$$\frac{C_B \cdot V_B}{x_E} = 1 + \frac{[CH_3NH_2]}{[CH_3NH_3^+]}$$

$$x_E = \frac{C_B \cdot V_B}{1 + \frac{[CH_3NH_2]}{[CH_3NH_3^+]}} = \frac{0{,}016 \times 50 \times 10^{-3}}{1 + 6{,}3 \cdot 10^{-5}} \simeq 8 \cdot 10^{-4}\,mol$$

7- نسبة التقدم النهائي لتفاعل المعايرة عند التكافؤ :

$$\tau_E = \frac{x_E}{x_{Max}}$$

لدينا سابقا :

$$x_E = 8 \cdot 10^{-4}$$

من جدول التقدم و بفرض التفاعل تام يمكن كتابة

$$x_{Max} = C_A \cdot V_A$$
$$= 0{,}1 \times 8 \cdot 10^{-3}$$
$$= 8 \cdot 10^{-4}$$

إذن :

$$\tau_E = \frac{8 \cdot 10^{-4}}{8 \cdot 10^{-4}} = 1$$

* نستنتج أن تفاعل المعايرة تام .

8- ثابت التوازن K لتفاعل المعايرة :

$$K = \frac{[CH_3NH_3^+]}{[CH_3-NH_2][H_3O^+]} = \frac{1}{Ka}$$

- $Ka = 10^{-10{,}6} = 2{,}5 \cdot 10^{-11}$
- $K = \frac{1}{2{,}5 \cdot 10^{-11}} = 4 \cdot 10^{10}$

* نلاحظ $K > 10^{4}$ نستنتج أن تفاعل المعايرة تام

وهذا يوافق الاستنتاج السابق .

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 027

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (**)

نذيب $n_0 = 2.0 \cdot 10^{-4}$ mol من حمض ضعيف نرمز له بـ HA في حجم V = 20.0 mL من الماء المقطر لنحصل على محلول حمضي (S) .

1- عرف الحمض الضعيف ثم اكتب معادلة انحلاله في الماء .

2- ما هي الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول ما عدا الماء H_2O ؟

3- مثل جدول التقدم للتفاعل المنمذج لانحلال الحمض HA في الماء .

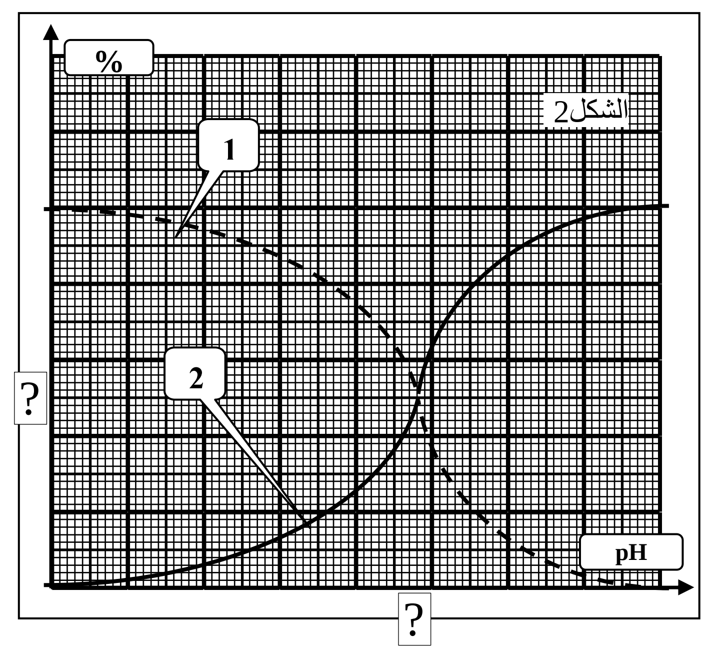
4- عند بلوغ نهاية التفاعل (التوازن الكيميائي) يكون $\tau_f = 4\%$.

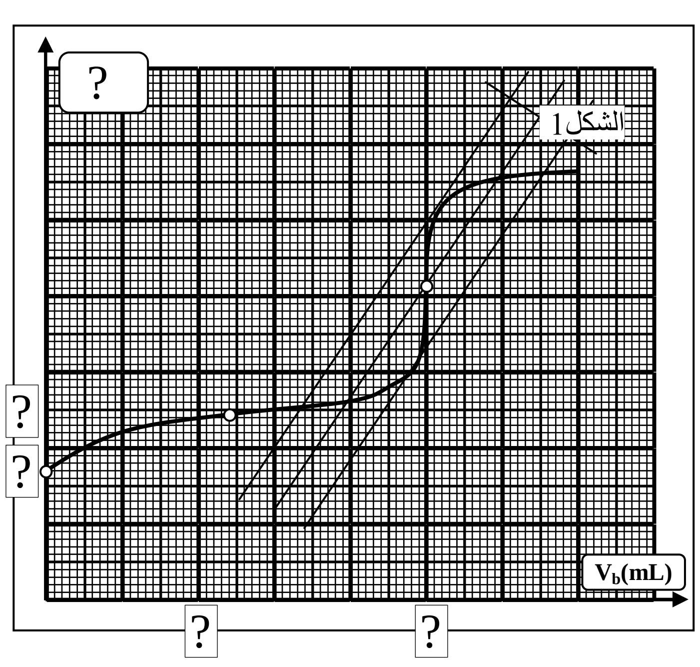
أ- أوجد قيمة $[H_3O^+]_f$ ثم استنتج قيمة pH المحلول .

ب- أحسب التراكيز المولية لكل الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول ، عند بلوغ $\tau_f = 4\%$.

5- أحسب ثابت الحموضة Ka للثنائية (HA/A^-) ، استنتج قيمة الـ pKa .

6- عايرنا المحلول الحمضي (S) بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C_b = 1.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L ، فتحصلنا على البيانات التالية :





أ- أحسب V_{bE} حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم اللازم للتفاعل .

ب- ماذا يمثل البيان (1) (الشكل-1) ؟

جـ- أحد البيانين (2) أو (3) (الشكل-2) يمثل نسبة الصفة الحمضية HA% و الآخر يمثل نسبة الصفة الأساسية A^-% في المحلول ، أنسب كل بيان لما يمثله مع التعليل أنسب لكل ما يمثله كل بيان في (الشكل-2) مع التعليل .

د- ضع على الشكلين في مكان علامة الاستفهام القيم المميزة للمعايرة .

حل التمرين

1- الحمض الضعيف هو كل حمض يكون انحلاله في الماء جزئيا (غير تام)

- معادلة الانحلال:

$$HA + H_2O = A^- + H_3O^+$$

2- الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول ماعدا الماء:

H_3O^+ ، HO^- ، A^- ، HA (غير منحل)

3- جدول التقدم:

الحالة	التقدم	HA +	H_2O =	A^- +	H_3O^+
ابتدائية	$x=0$	$n_0=$	زيادة	0	0
انتقالية	x	n_0-x	زيادة	x	x
نهائية	x_f	n_0-x_f	زيادة	x_f	x_f

4- أ- قيمة $[H_3O^+]_f$:

لدينا:

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$$

اعتمادا على جدول التقدم:

$$\bullet\ [H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V} \longrightarrow x_f = [H_3O^+]_f V$$

$$\bullet\ n_0 - x_{max} = 0 \longrightarrow x_{max} = n_0$$ (بفرض أن التفاعل تام)

ومنه يصبح:

$$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f V}{n_0} \longrightarrow [H_3O^+]_f = \frac{\tau_f \times n_0}{V}$$

$$[H_3O^+]_f = \frac{0{,}04 \times 2 \times 10^{-4}}{0{,}02} = 4 \times 10^{-4}\ mol/L$$

* قيمة الـ pH:

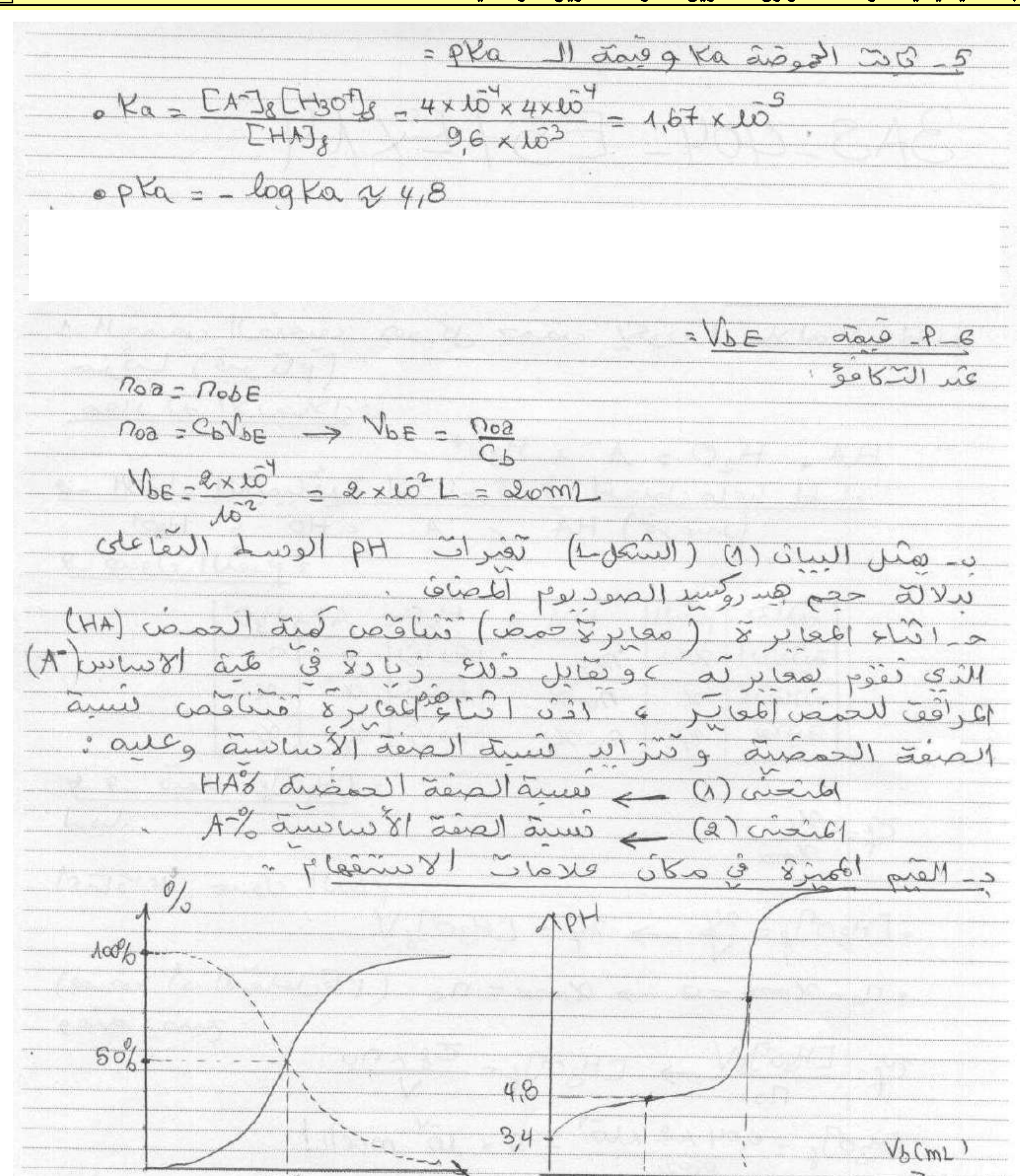
$$pH = -\log [H_3O^+]_f \simeq 3{,}4$$

ب- تراكيز الأفراد الكيميائية:

اعتمادا على جدول التقدم:

$$\bullet\ [A^-]_f = [H_3O^+]_f = 4 \times 10^{-4}\ mol/L$$

$$\bullet\ [HA]_f = \frac{n_0 - x_f}{V} = \frac{n_0}{V} - \frac{x_f}{V} = \frac{n_0}{V} - [H_3O^+]_f = \frac{2\times 10^{-4}}{0{,}02} - 4\times 10^{-4} = 9{,}6 \times 10^{-3}\ mol/L$$



5- ثابت الحموضة Ka وقيمة الـ pKa :

- $K_a = \frac{[A^-]_f[H_3O^+]_f}{[HA]_f} = \frac{4\times10^{-4}\times4\times10^{-4}}{9,6\times10^{-3}} = 1,67\times10^{-5}$
- $pK_a = -\log K_a \simeq 4,8$

6- أ- قيمة V_{bE} :

عند التكافؤ :

$n_{0a} = n_{0bE}$

$n_{0a} = C_b V_{bE} \longrightarrow V_{bE} = \frac{n_{0a}}{C_b}$

$V_{bE} = \frac{2\times10^{-4}}{10^{-2}} = 2\times10^{-2}\,L = 20\,mL$

ب- يمثل البيان (1) (الشكل-1) تغيرات pH الوسط التفاعلي بدلالة حجم هيدروكسيد الصوديوم المضاف.

جـ- أثناء المعايرة (معايرة حمض) تتناقص كمية الحمض (HA) الذي تقوم بمعايرته، ويقابل ذلك زيادة في كمية الأساس (A^-) المرافق للحمض المعاير، إذن أثناء المعايرة تتناقص نسبة الصفة الحمضية وتتزايد نسبة الصفة الأساسية وعليه :

المنحنى (1) ← نسبة الصفة الحمضية HA%

المنحنى (2) ← نسبة الصفة الأساسية A^-%

د- القيم المميزة في مكان علامات الاستفهام :

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 028

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2012 - رياضيات)

تؤخذ كل المحاليل في 25°C .

الإيبوبروفين حمض كربوكسيلي صيغته الجزيئية الإجمالية $C_{13}H_{18}O_2$ ، دواء يعتبر من المضادات الالتهابات ، شبيه بالأسبرين ، مسكن للآلام و مخفض للحرارة . تباع مستحضرات الإيبوبروفين في الصيدليات على شكل مسحوق في أكياس تحمل المقدار 200 mg يذوب في الماء . في كل هذا النشاط نرمز لحمض الإيبوبروفين بـ RCOOH و لأساسه المرافق بـ $RCOO^-$. $M(RCOOH) = 206\ g.mol^{-1}$.

أولا : نذيب محتوى كيس الإيبوبروفين 200 mg من الحمض في بيشر به ماء فنحصل على محلول مائي S_0 تركيزه المولي C_0 و حجمه $V_0 = 500\ mL$.

1- نأكد من أن : $C_0 = 0.002\ mol.L^{-1}$.

2- أعطى قياس pH المحلول S_0 القيمة $pH = 3.5$.

أ- تحقق باستعانتك بجدول التقدم أن تفاعل حمض الإيبوبروفين مع الماء محدود .

ب- اكتب عبارة كسر التفاعل Q_r لهذا التحول .

جـ- بين أن عبارة Q_r عند التوازن تكتب على الشكل :

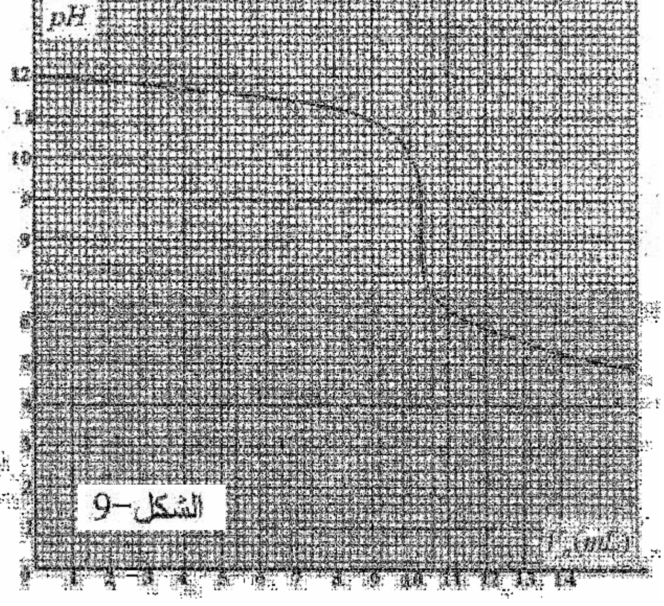
$$Q_{r\,éq} = \frac{x_{max} \cdot \tau^2_f}{V_0\,(1 - \tau_f\,)}$$

حيث τ_f : نسبة التقدم النهائي للتفاعل و x_{max} : التقدم الأعظمي و يعبر عنه بـ mol .

د- استنتج قيمة ثابت التوازن K .

ثانيا : للتحقق من صحة المقدار المسجل على الكيس ، نأخذ حجما $V_b = 100.0\ mL$ من محلول مائي S_b لهيدروكسيد الصوديوم $(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)})$ تركيزه المولي $C_b = 2.0 \cdot 10^{-2}\ mol.L^{-1}$ و نذيب فيه كليا محتوى الكيس فنحصل على محلول مائي S (نعتبر أن حجم المحلول S هو (V_b) . نأخذ 20 mL من المحلول S و نضعه في بشر و نعايره بمحلول حمض كلور الهيدروجين تركيزه المولي $C_a = 2.0 \cdot 10^{-2}\ mol.L^{-1}$ فنحصل على المنحنى البياني (الشكل-9) ، معادلة تفاعل المعايرة هي :

$$H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = 2H_2O_{(\ell)}$$



1- ارسم بشكل تخطيطي عملية المعايرة .

2- عرف نقطة التكافؤ ، ثم حدد إحداثيتي هذه النقطة E .

3- جد كمية المادة لشوارد $HO^-_{(aq)}$ التي تمت معايرتها . (غير محلولة) .



4- جد كمية المادة الأصلية لشوارد $HO^-_{(aq)}$ ، ثم استنتج تلك التي تفاعلت مع الحمض RCOOH المتواجد في الكيس .

5- احسب m كتلة حمض الإيبوبروفين المتواجدة في الكيس ، ماذا تستنتج ؟

حل التمرين

أولا :

1- التأكد من أن $C_0 = 0.002$ mol/L :

$$C = \frac{n_0}{V} = \frac{\frac{m_0}{M}}{V} = \frac{m_0}{M.V}$$

- $M = M(C_{13}H_{18}O_2) = 206$ g/mol
- $C = \frac{0.2}{206 . 0.5} \approx 0.002$ mol/L

2- إثبات أن تفاعل حمض الإيبوبروفيل مع الماء محدود (غير تام) :

الحالة	التقدم	RCOOH	+ H_2O	= $RCOO^-$	+ H_3O^+
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = C_0V_0$	بزيادة	0	0
انتقالية	x	$C_0V_0 - x$	بزيادة	x	x
نهائية	x_f	$C_0V_0 - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

- نحسب التقدم الأعظمي :

بما أن الماء المستعمل بزيادة يكون الحمض هو المتفاعل المحد لذا يكون :

$$C_0V_0 - x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = C_0V_0 = 2 . 10^{-3} . 0.5 = 10^{-3} \text{ mol}$$

- نحسب التقدم النهائي x_f :

$$pH = 3.5 \rightarrow [H_3O^+] = 10^{-3.5} = 3.16 . 10^{-4} \text{ mol}$$

و اعتمادا على جدول التقدم :

$$[H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [H_3O^+]_f V$$

$$x_f = 3.16 . 10^{-4} . 0.5 = 1.58 . 10^{-4} \text{ mol}$$

- نحسب نسبة التقدم النهائي :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{1.58 . 10^{-4}}{10^{-3}} = 0.158$$

نلاحظ أن : $\tau_f < 1$ إذن تفاعل حمض الإيبوبروفين مع الماء غير تام (محدود) .

ب- عبارة كسر التفاعل :

$$Q_r = \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[RCOOH]}$$

جـ- إثبات أن $Q_{r\,éq} = \dfrac{x_{max}\,.\,\tau_f^{\,2}}{V_0\,(1-\tau_f\,)}$:

اعتمادا على عبارة كسر التفاعل السابقة يمكن كتابة العبارة التالية عند حدوث التوازن :

$$Q_{r\,éq} = \frac{[RCOO^-]_{éq}\,[H_3O^+]_{éq}}{[RCOOH]_{éq}}$$

- لدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} \rightarrow x_f = x_{max}\,\tau_f$$

و اعتمادا على جدول التقدم :

- $[H_3O^+]_{éq} = \dfrac{x_f}{V_0} = \dfrac{x_{max}\,\tau_f}{V_0}$
- $[CH_3COO^-]_{éq} = \dfrac{x_f}{V_0} = \dfrac{x_{max}\,\tau_f}{V_0}$
- $[CH_3COOH]_{éq} = \dfrac{C_0V_0 - x_f}{V_0} = \dfrac{C_0V_0 - x_{max}\,\tau_f}{V_0}$

وجدنا سبقا $x_{max} = C_0V_0$ و منه يصبح :

$$[CH_3COOH]_{éq} = \frac{x_{max} - x_{max}\,\tau_f}{V_0} = \frac{x_{max}\,(1-\tau_f\,)}{V_0}$$

بالتعويض في عبارة $Q_{r\,éq}$ نجد :

$$Q_{r\,éq} = \frac{\dfrac{x_{max}\,\tau_f}{V_0}\;\dfrac{x_{max}\,\tau_f}{V_0}}{\dfrac{x_{max}\,(1-\tau_f\,)}{V_0}} \rightarrow Q_{r\,éq} = \frac{x_{max}\,\tau_f^2}{V_0\,(1-\tau_f\,)}$$

د- قيمة ثابت التوازن :

$$K = Q_{r\,éq} = \frac{x_{max}\,\tau_f^2}{V_0\,(1-\tau_f\,)} \rightarrow K = \frac{10^{-3}\,(0.158)^2}{0.5\,(1\,-\,0.158)} = 5.93.10^{-5}$$

ثانيا :

4- كمية المادة الأصلية لـ HO^- :

$n_i(HO^-) = C_bV_b = 2\,.\,10^{-2}\,.\,100\,.\,10^{-3} = 2\,.\,10^{-3}$ mol

و منه كمية المادة التي تفاعلت مع الحمض RCOOH المتواجد في الكيس هي :

$n(HO^-) = n_i(HO^-) - n'_E(HO^-)$

$n(HO^-) = 2\,.\,10^{-3} - 1.03\,.\,10^{-3} = 9.7\,.\,10^{-4}$ mol

5- قيمة m :

اعتمادا على ما سبق يمكن قول ما يلي :

عند معايرة 20 mL من الحمض RCOOH نحتاج إلى $9.7\,.\,10^{-4}$ من HO^- لذا عند التكافؤ يمكن كتابة :

$n_0(RCOOH) = n(HO^-) = 9.7 \cdot 10^{-4}$ mol

من جهة أخرى :

$$n_0(RCOOH) = \frac{m_0}{M} \rightarrow m = n_0(RCOOH).M$$

$$m = 9.7 \cdot 10^{-4} \cdot 206 \approx 0.2\ g = 200\ mg$$

و هذا يتوافق مع ما هو مكتوب على الكيس .

تمارين مقترحة

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

3AS U04 - Exercice 029

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (***)

نعتبر في كل التمرين أن درجة الحرارة $25°C$.

الإيبوبروفين مستحضر دوائي يباع في الصيدليات على شكل مسحوق في أكياس مكتوب عليها $200\ mg$ ، من خصائص هذا الدواء أنه مضاد للإلتهاب و مسكن للآلام و مخفض للحرارة .

التركيبة الكيميائية لهذا الدواء عبارة عن حمض كربوكسيلي صيغته الجزيئية المجملة $C_{13}H_{18}O_2$.

نرمز للإيبوبروفين اختصارا بالرمز $RCOOH$ و لأساسه المرافق بـ $RCOO^-$.

I- لأجل تحديد ثابت التوازن للتحول الكيميائي بين هذا الدواء و الماء ، أذبنا محتوى كيس منه في كمية من الماء فتحصلنا على محلول S_0 حجمه $V_0 = 100\ mL$ و تركيزه المولي C_0 ، حيث أعطى قياس pH هذا المحلول القيمة 3.17 .

1- أثبت أن التركيز المولي C_0 مساوي بالتقريب $10^{-2}\ mol/L$.

2- أكتب معادلة التفاعل المنمذج لتفكك الإيبوبروفين في الماء .

3- مثل جدول التقدم ، و اعتمادا عليه تأكد من أن الدواء هذا يتفكك جزيئات في الماء (تفكك غير تام) .

4- أكتب عبارة Q_r كسر التفاعل لهذا التحول .

5- تأكد من أن عبارة كسر التفاعل عند التوازن هي : $Q_{rf} = \dfrac{x_{max} \cdot \tau_f^{\,2}}{V_0\,(1-\tau_f\,)}$.

حيث : τ_f نسبة التقدم النهائي ، x_{max} التقدم الأعظمي .

استنتج قيمة ثابت التوازن K الموافق للتحول المدروس .

II- للتحقق من صحة المعلومات المكتوبة على كيس الإيبوبروفين $200\ mg$ ، نذيب محتوى الكيس في حجم $V_b = 60\ mL$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C_b = 3.0 \cdot 10^{-2}\ mol.L^{-1}$ فنحصل على محلول S حجمه $V = V_b = 60\ mL$.

1- أكتب معادلة التفاعل للتحول الحادث .

2- بين أن كمية مادة شوارد HO^- الابتدائية في محلول هيدروكسيد الصوديوم أكبر من كمية مادة الحمض الابتدائية (نعتبر أن المعلومة المكتوبة الكيس صحيحة) .

3- لأجل معرفة كمية مادة شوارد HO^- المتبقية في المحلول S في نهاية التحول السابق ، أخذنا حجما $V = 20\ mL$ من المحلول S و عايرناه بمحلول حمض كلور الهيدروجين تركيزه المولي $C_a = 1.0 \cdot 10^{-2}\ mol.L^{-1}$ فكان حجم الحمض الذي سمح لنا بالحصول على نقطة التكافؤ هو $V_{aE} = 27.7\ mL$. ننمذج التحول الحادث بين حمض كلور الهيدروجين و شوارد HO^- المتبقية بالتفاعل ذي المعادلة :

$$H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = 2H_2O_{(\ell)}$$

أ- أوجد كمية مادة شوارد HO^- المتفاعلة عند حدوث التكافؤ .

ب- استنتج كمية مادة شوارد HO^- المتبقية في المحلول (S) .

جـ- مثل جدول تقدم التفاعل السابق الحادث بين شوارد H_3O^+ و حمض الإيبوبروفين $RCOOH$ في المحلول (S) باعتبار كمية $RCOOH$ الابتدائية مجهولة .

د- إذا علمت أن شوارد HO^- هي المتفاعل المحد و أن التفاعل المذكور تام ، أوجد التقدم النهائي x_f .
هـ- أوجد كمية RCOOH الابتدائية التي قمنا بحلها و الموجودة في الكيس 200 mg من الإيبوبروفين .
و- استنتج كتلة RCOOH الموجودة في الكيس . و بين إن كانت تتوافق مع ما هو مكتوب على الكيس ؟

حل التمرين

1-1- اثبات أن $C_0 \simeq 10^{-2} mol/L$:

$$C_0 = \frac{n_0(C_3H_{18}O_2)}{V} = \frac{\frac{m_0}{M}}{V} = \frac{m_0}{M.V}$$

- $m_0 = 0,2\ g$ (لدينا كيس 200mg)
- $M = (3\times12) + (18\times1) + (2\times16) = 206\ g/mol$
- $C_0 = \frac{0,2}{206\times0,1} = 9,7\times10^{-3} mol/L \simeq 10^{-2} mol/L$

2- معادلة التفاعل المنمذج لتفكك الإيبوبروفين في الماء :

$$RCOOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = RCOO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

3- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$RCOOH$ +	H_2O =	$RCOO^-$ +	H_3O^+
الابتدائية	$x=0$	$n_0 = C_0V$	بزيادة	0	0
الانتقالية	x	$n_0 - x$	بزيادة	x	x
نهائية	x_f	$n_0 - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

- التأكد من الدواء يتفكك جزئيا (انحلال غير تام)

نحسب τ_f :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$$

من جدول التقدم وباعتبار التفاعل تام :

$$n_0 - x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = C_0V = 10^{-2}\times0,1 = 10^{-3} mol$$

لدينا $pH=3,17$ في نهاية التفاعل ومنه :

$$[H_3O^+]_f = 10^{-3,17} = 6,76\times10^{-4} mol/L$$

ومن جهة أخرى واعتمادا على جدول التقدم يكون :

$$[H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [H_3O^+]_f V = 6{,}76\times10^{-4}\times0{,}1 = 6{,}76.10^{-5}\,mol$$

اذن :

$$\tau_f = \frac{6{,}76\times10^{-5}}{10^{-3}} = 6{,}76\times10^{-2} \quad (6{,}76\%)$$

نلاحظ : $\tau_f < 1$ اذن التفاعل غير تام و عليه الحمض يتفكك جزئيا في الماء .

4- عبارة كسر التفاعل :

لدينا :

$$Q_r = \frac{[R\text{-}COO^-][H_3O^+]}{[RCOOH]}$$

5- التأكد من العبارة $Q_r = \frac{x_{max}\cdot\tau_f^2}{V_0(1-\tau_f)}$

من عبارة Q_r السابقة وعند نهاية التفاعل (التوازن) نكتب :

$$Q_{rf} = \frac{[R\text{-}COO^-]_f[H_3O^+]_f}{[R\text{-}COOH]_f}$$

لدينا ايضا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} \rightarrow x_f = x_{max}\tau_f$$

و بالاعتماد على جدول التقدم يمكن كتابة :

- $[H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V_0} = \frac{x_{max}\tau_f}{V_0}$
- $[CH_3COO^-]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{x_{max}\tau_f}{V_0}$
- $[CH_3COOH]_f = \frac{CV_0 - x_f}{V_0} = \frac{CV - x_{max}\tau_f}{V_0}$

مما سبق وجدنا :

$$x_{max} = CV_0 \rightarrow C = \frac{x_{max}}{V_0}$$

ومنه يصبح :

$$[CH_3COOH]_f = \frac{\frac{x_{max}}{V_0}.V_0 - x_{max}\tau_f}{V_0} = \frac{x_{max}(1-\tau_f)}{V_0}$$

بالتعويض في عبارة Q_{rf} :

$$Q_{rf} = \frac{\frac{x_{max}\tau_f}{V_0}\times\frac{x_{max}\tau_f}{V_0}}{\frac{x_{max}(1-\tau_f)}{V_0}} \rightarrow Q_{rf} = \frac{x_{max}\tau_f^2}{V_0(1-\tau_f)}$$

II- معادلة التفاعل الحادث :

$$RCOOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = RCOO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

2- اثبات أن $n_0(HO^-) \neq n_0(RCOOH)$:

• $n_0(RCOOH) = \frac{m_0(RCOOH)}{M} = \frac{0,2}{206} = 9,7 \times 10^{-4} \simeq 10^{-3}\ mol$

• $n_0(HO^-) = C_b V_b = 3.10^{-2} \times 0,06 = 1,8 \times 10^{-3}\ mol$

نلاحظ : $n_0(HO^-) \neq n_0(RCOOH)$.

3- أ- كمية HO^- المتفاعلة عند حدوث التكافؤ :

من معادلة التفاعل المنمذج للمعايرة واعتمادا على خاصية التكافؤ نكتب :

$n'_0(HO^-) = n(H_3O^+)$

$n'_0(HO^-) = C_a V_{aE} = 10^{-2} \times 27,7 \times 10^{-3} = 2,77 \times 10^{-4}\ mol$

وهي كمية مادة HO^- في العينة التي قمنا بمعايرتها .

ب- كمية HO^- المتبقية في المحلول (S) :

بما أن العينة التي قمنا بمعايرتها وذات الحجم $V = 20\,mL$ أخذت من المحلول (S) ذو الحجم $V = 60\,mL$ ، فإن تركيز شوارد HO^- المتفاعلة عند التكافؤ في العينة المعايرة يكون مساوي لتركيز شوارد HO^- المتبقية من التفاعل بين شوارد HO^- و الحمض $R-COOH$ في المحلول (S) أي :

$[HO^-]_{(S)} = [HO^-]'_0$

$$\frac{n_{(S)}(HO^-)}{60 \times 10^{-3}} = \frac{n'_0(HO^-)}{20 \times 10^{-3}} \rightarrow n_{(S)}(HO^-) = \frac{60 \times 10^{-3} \times n'_0(HO^-)}{20 \times 10^{-3}}$$

$$n_{(S)}(HO^-) = \frac{60 \times 10^{-3} \times 2,77 \times 10^{-4}}{20 \times 10^{-3}} = 8,1 \times 10^{-4}\ mol$$

جـ - جدول التقدم للتفاعل الحادث بين HO^- و $RCOOH$ في المحلول (S)

الحالة	التقدم	$R-COOH$ +	HO^- =	$RCOO^-$ +	H_2O
ابتدائية	$x=0$	n_0	$1,8\times10^{-3}$	0	بزيادة
انتقالية	x	$n_0 - x$	$1,8\times10^{-3} - x$	x	بزيادة
نهائية	x_f	$n_0 - x_f$	$1,8\times10^{-3} - x_f$	x_f	بزيادة

د - التقدم النهائي x_f :

وجدنا سابقا أن كمية مادة HO^- المتبقية في المحلول (S)

هي : $n(HO^-) = 8,1\times10^{-4} mol$ واعتمادا على جدول التقدم نكون :

$$1,8\times10^{-3} - x_f = 8,1\cdot10^{-4} \rightarrow x_f = 1,8\times10^{-3} - 8,1\cdot10^{-4}$$

$$x_f \simeq 10^{-3} mol$$

هـ - كمية $RCOOH$ التي قمنا بحلها والموجودة في الكيس :

بما أن HO^- تبقت في التفاعل السابق وأن التفاعل تام

فحتما كمية الحمض $RCOOH$ اختفت كليا لذا نكون :

$$n_0(RCOOH) - x_f = 0 \rightarrow n_0(RCOOH) = x_f$$

$$n_0(RCOOH) = 10^{-3} mol$$

و - كتلة $RCOOH$ الموجود في الكيس المفرغ في محلول $NaOH$:

$$n_0(RCOOH) = \frac{m_0(RCOOH)}{M} \rightarrow m_0(RCOOH) = n_0(RCOOH)\times M$$

$$n_0(RCOOH) = 10^{-3}\times 206 \simeq 0,2g = 200g$$

وهي توافق الكتابة الموجودة على كيس مسحوق الايبوبروفين .

تمارين مقترحة

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

3AS U04 - Exercice 030

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (***)

يعطى : $pKa_1(C_6H_8O_6/C_6H_7O_6^-) = 4.1$ ، $pKa_2(NH_4^+/NH_3) = 9.2$

$\lambda(HO^-) = 19.2\ mS.m^2/mol$ ، $\lambda(NH_4^+) = 7.4\ mS.m^2/mol$

1- نضع حمض الأسكوربيك $C_6H_8O_6$ النقي في الماء فنحصل على محلول S_1 تركيزه المولي C_a . يعطي قياس الـ pH للمحلول القيمة 2.8 عند الدرجة 25°C .

أ- أكتب معادلة تفاعل الحمض مع الماء .

ب- مثل جدول تقدم هذا التفاعل .

جـ- بين العلاقة التالية : $\tau_f = \dfrac{Ka_1}{Ka_1 + 10^{-pH}}$ ، حيث Ka_1 هو ثابت الحموضة للثنائية $(C_6H_8O_6/C_6H_7O_6^-)$.

د- أحسب نسبة التقدم النهائي للتفاعل . ماذا تستنتج ؟

هـ- أوجد تركيز المحلول C_a .

2- ليكن المحلول S_2 المحضر بإذابة غاز النشادر NH_3 في الماء ، يعطي قياس قيمة الناقلية النوعية للمحلول القيمة $\sigma = 10.9\ mS/m$ مع نسبة التقدم النهائي 4% .

أ- أكتب معادلة انحلال غاز النشادر في الماء .

ب- مثل جدول تقدم التفاعل المنمذج لهذا الانحلال .

جـ- أثبت أنه يعبر عن التركيز المولي C_b لمحلول النشادر بالعلاقة التالية ثم أحسبه :

$$C_b = \frac{\sigma}{\tau_f\,(\lambda(NH_4^+) + \lambda(HO^-))}$$

3- نحضر مزيجا يتكون من $2 \cdot 10^{-4}$ mol من حمض الأسكوربيك و 10^{-4} mol من النشادر ، ينمذج التفاعل الحادث بالمعادلة الكيميائية التالية :

$$C_6H_8O_6 + NH_3 = C_6H_7O_6^- + NH_4^+$$

أ- أكتب عبارة ثابت التوازن K لهذا التفاعل بدلالة Ka_1 ، Ka_2 ، ثم احسبه ، ماذا تستنتج ؟

ب- مثل جدول التقدم لهذا التفاعل .

جـ- التقدم النهائي لهذا التفاعل هو : $x_f = 10^{-4}$ mol . أوجد التركيب المولي المزيج في نهاية التفاعل ؟

د- أثبت أن قيمة pH المزيج في نهاية التفاعل تساوي 4.1 ، كما أن الصفة الغالبة في المزيج هي الصفة الحمضية .

حل التمرين

1- معادلة تفاعل حمض الاسكوربيك مع الماء :

$$C_6H_8O_6 + H_2O = C_6H_7O_6^- + H_3O^+$$

ب- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$C_6H_8O_6$	$+ H_2O$	$= C_6H_7O_6^-$	$+ H_3O^+$
إبتدائية	$x=0$	$n_{0A} = C.V$	بزيادة	0	0
انتقالية	x	$C_aV_a - x$	بزيادة	x	x
نهائية	x_f	$C_aV_a - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

ت- إثبات أن : $\tau_f = \frac{Ka}{Ka + 10^{-PH}}$

لدينا :

$$Ka_1 = \frac{[C_6H_7O_6^-]_f [H_3O^+]_f}{[C_6H_8O_6]}$$

ولدينا أيضا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]_f}{C_1} \rightarrow [H_3O^+]_f = \tau_f C_a$$

اعتمادا على جدول التقدم يمكن كتابة :

- $[C_6H_7O_6^-]_f = [H_3O^+]_f = \tau_f C_a$
- $[C_6H_8O_6]_f = C_a - [H_3O^+]_f = C_a - \tau_f C_a = C_a (1 - \tau_f)$

بالتعويض في عبارة Ka نجد :

$$Ka_1 = \frac{\tau_f C_a \times 10^{-PH}}{C_a (1 - \tau_f)} = \frac{\tau_f \times 10^{-PH}}{1 - \tau_f}$$

$$Ka_1 - Ka_1 \tau_f = \tau_f \times 10^{-PH}$$

$$Ka_1 = Ka_1 \tau_f + \tau_f \times 10^{-PH}$$

$$Ka_1 = \tau_f (Ka_1 + 10^{-PH}) \rightarrow \tau_f = \frac{Ka_1}{Ka_1 + 10^{-PH}}$$

ج- نسبة التقدم النهائي :

$$\tau_f = \frac{10^{-4,1}}{10^{-4,1} + 10^{-2,8}} = 0,048 \quad (4,8\%)$$

• $\tau_f < 1$ نستنتج أن انحلال حمض الاسكوربيك في الماء غير تام كما أنه حمض ضعيف.

هـ - تركيز المحلول (C_a) :

لدينا :

$$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C_a} \rightarrow C_a = \frac{[H_3O^+]_f}{\tau_f}$$

$$C_a = \frac{10^{-2,8}}{0,048} = 3,3 \times 10^{-2}\ mol/L$$

2- أ- معادلة انحلال النشادر في الماء :

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + HO^-$$

ب- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	NH_3	$+ H_2O =$	NH_4^+	$+ HO^-$
ابتدائية	$x=0$	$n_0 = C_bV_b$	زيادة	0	0
انتقالية	x	$C_bV_b - x$	زيادة	x	x
نهائية	x_f	$C_bV_b - x_f$	زيادة	x_f	x_f

جـ - عبارة C_b :

$$\sigma = \lambda(NH_4^+)[NH_4^+]_f + \lambda(HO^-)[HO^-]_f$$

- اعتمادا على جدول التقدم يكون :

$$[NH_4^+]_f = [HO^-]_f$$

ومنه يصبح :

$$\sigma = \lambda(NH_4^+)[HO^-]_f + \lambda(HO^-)[HO^-]_f$$

$$\sigma = (\lambda(NH_4^+) + \lambda(HO^-))[HO^-]_f$$

ولدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[HO^-]_f}{C_b} \rightarrow [HO^-]_f = \tau_f . C_b$$

يصبح :

$$\sigma = (\lambda(NH_4^+) + \lambda(HO^-))\,\tau_f . C_b$$

$$C_b = \frac{\sigma}{\tau_f(\lambda(NH_4^+) + \lambda(HO^-))}$$

$$C_b = \frac{10,9 \times 10^{-3}}{0,04(7,4 \times 10^{-3} + 19,2 \times 10^{-3})} = 10\ mol/m^3 = 10^{-2}\ mol/L$$

3- عبارة K بدلالة pKa_1 ، pKa_2 :

$$K = \frac{[C_6H_7O_6^-][NH_4^+]}{[C_6H_8O_6]_f[NH_3]_f}$$

نضرب ونقسم على $[H_3O^+]$:

$$K = \frac{[C_6H_7O^-]_f[NH_4^+][H_3O^+]_f}{[C_6H_8O_6]_f[NH_3]_f[H_3O^+]_f} = \frac{[C_6H_7O_6^-]_f[H_3O^+]_f}{[C_6H_8O_6]_f} \cdot \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]_f[H_3O^+]_f}$$

$$K = Ka_1 \times \frac{1}{Ka_2} \rightarrow K = \frac{Ka_1}{Ka_2}$$

$$K = \frac{10^{-4,1}}{10^{-9,2}} = 1,26 \times 10^5$$

نلاحظ أن $K > 10^4$ ، نستنتج أن تفاعل حمض الاسكوربيك مع النشادر تام

ب- جدول التقدم :

		$C_6H_8O_6$ +	NH_3 =	$C_6H_7O_6^-$ +	NH_4^+
ابتدائية	$x=0$	2×10^{-4}	10^{-4}	0	0
انتقالية	x	$2\times10^{-4}-x$	$10^{-4}-x$	x	x
نهائية	x_f	$2\times10^{-4}-x_f$	$10^{-4}-x_f$	x_f	x_f

جـ- التركيب المولي للمزيج في نهاية التفاعل :

اعتمادا على جدول التقدم :

- $n_f(NH_4^+) = x_f = 10^{-4}mol$
- $n_f(C_6H_7O_6^-) = x_f = 10^{-4}mol$
- $n_f(C_6H_8O_6) = 2\times10^{-4} - x_f = 2\times10^{-4} - 10^{-4} = 10^{-4}mol$
- $n_f(NH_3) = 0$

د- اثبات أن pH المزيج يساوي 4,1 :

نلاحظ : $n_f(C_6H_8O_6) = n_f(C_6H_7O_6^-)$

وبما أن $C_6H_8O_6$ ، $C_6H_7O_6^-$ موجودين في نفس المحلول أي نفس الحجم نكون :

$$[C_6H_8O_6]_f = [C_6H_7O^-]_f \rightarrow \frac{[C_6H_7O_6^-]_f}{[C_6H_8O_6]_f} = 1$$

ولدينا :

$$Ka_1 = \frac{[C_6H_7O_6^-]_f[H_3O^+]_f}{[C_6H_8O_6]_f} = \frac{[C_6H_7O_6^-]_f}{[C_6H_8O_6]_f} \times [H_3O^+]_f$$

$$Ka_1 = 1 . [H_3O^+]$$

$$-\log Ka_1 = -\log[H_3O^+] \rightarrow pH = pKa_1 = 4,1$$

ومن جهة أخرى :

$$[NH_4^+]_f > [NH_3]_f$$

اذن الصفة الغالبة هي الصفة الحمضية

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 031

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (***)

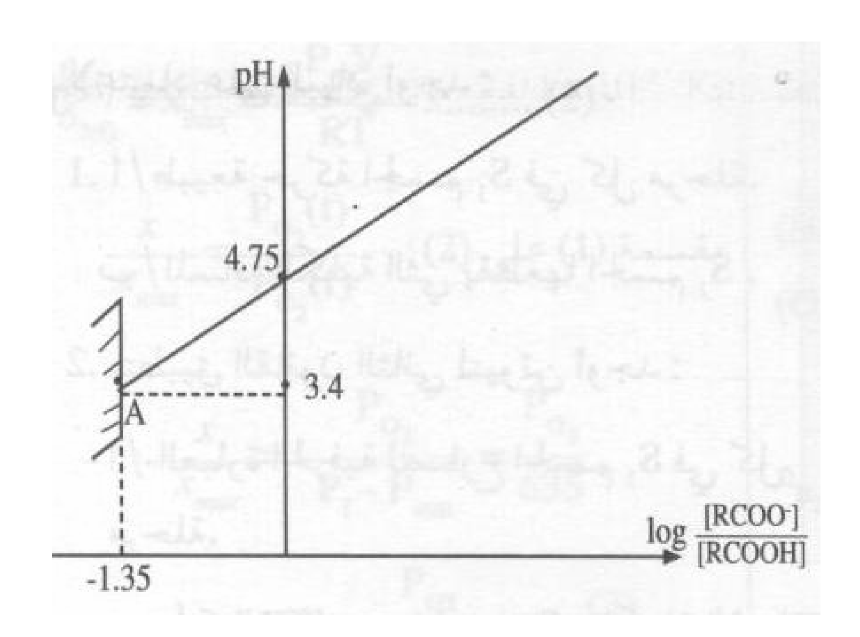
نحل في الماء المقطر كتلة $m_0 = 0.6\ g$ من حمض عضوي صيغته من الشكل R-COOH فنحصل على محلول مائي حجمه 1L .

1- أكتب معادلة الانحلال في الماء موضحا الثنائيات (أساس/حمض) الداخلة في التفاعل .

2- نأخذ $V_a = 20\ mL$ من المحلول الناتج و نعايره بمحلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم NaOH تركيزه المولي $C_b = 0.01\ mol/L$ و عند كل إضافة للمحلول الأساسي نأخذ قياسات معينة عند الدرجة 25°C ، و نرسم البيان الموضح في الشكل المقابل ، حيث [R-COOH] هو التركيز المولي للحمض المتبقي .

أ- مثل جدول تقدم التفاعل المنمذج لهذا الانحلال .

ب- أحسب تراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول المائي الناتج عند النقطة A .



3- عندما نضيف 10 mL من المحلول الأساسي يكون pH المزيج 4.75 (الشكل) .

أ- ماذا تمثل هذه النقطة ؟ استنتج حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المضاف عند التكافؤ .

ب- أحسب التركيز المولي C_a للمحلول الحمضي .

جـ- أوجد الصيغة الجزيئية المجملة للحمض العضوي علما أن صيغته العامة $C_nH_{2n}O_2$ ثم اذكر اسمه .

حل التمرين

ومنه :

$[RCOO^-]_f = [RCOOH]_f$

وهذا يحدث عن نصف التكافؤ.

- بما أننا أضفنا 10mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم عند هذه النقطة (نصف التكافؤ) نكون :

$\frac{V_{bE}}{2} = 10mL \rightarrow V_{bE} = 20mL$

وهو حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المضاف عند حدوث التكافؤ.

ب- التركيز C_a للحمض :

- عند التكافؤ :

$C_aV_a = C_bV_{bE} \rightarrow C_a = \frac{C_bV_{bE}}{V_a}$

$C_a = \frac{0,01 \times 20 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 0,01 \ mol/L$

جـ- الصيغة الجزيئية للحمض العضوي :

- نحسب أولا الكتلة المولية :

$C_a = \frac{n_{0A}}{V} = \frac{\frac{m_{0A}}{M}}{V} = \frac{m_{0A}}{M.V} \rightarrow M = \frac{m_{0A}}{C_a \times V}$

$M = \frac{0,6}{0,01 \times 1} = 60 \ g/mol$

ومن جهة أخرى :

$M = M(C_nH_{2n}O_2) = 12n + 2n + 32 = 14n + 32$

إذن :

$14n + 32 = 60 \rightarrow n = \frac{60 - 32}{14} = 2$

إذن : صيغة الحمض الجزيئية هي : $C_2H_4O_2$

أو : CH_3COOH

- اسمه : حمض الايثانويك.

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 032

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (***)

نذيب حجم V_0 من غاز النشادر NH_3 في حجم $V = 200\ mL$ من الماء المقطر ، فنحصل على محلول (S_0) من النشادر تركيزه المولي C_0 . نأخذ $V_b = 20\ mL$ من المحلول (S_0) و نعايره بمحلول حمض كلور الهيدروجين $(H_3O^+ + Cl^-)$ تركيزه المولي $C_a = 12.5 . 10^{-3}\ mol/L$.

عند إضافة $4\ mL$ من محلول حمض الكلور إلى محلول النشادر يأخذ pH المزيج القيمة 9.5 .

1- أكتب معادلة تفاعل المعايرة .

2- بين أن تفاعل المعايرة هو تفاعل تام .

3- أكتب معادلة تفاعل النشادر مع الماء ثم أعط النسبة $\frac{[NH_3]_f}{[NH_4^+]_f}$ بدلالة τ_f .

4- أحسب نسبة التقدم النهائي τ_f لتفاعل تفكك النشادر في هذه الحالة .

5- نتابع تطور التفاعل عن طريق معايرة pH مترية فنحصل على الجدول التالي :

V_a (mL)	0	2	4	8	10	11	12
pH	10	9.7	9.5	9.2	8.8	8.7	7.6
NH_3%							
NH_4^+ %							

أ- أكمل الجدول السابق .

ب- ارسم كيفيا مخطط توزيع الصفة الغالبة للثنائية (NH_4^+/NH_3) بدلالة حجم الحمض المضاف V_a .

6- اعتمادا على الجدول عين قيمة الحجم الموضاف عند التكافؤ V_{aE} .

7- عين قيمة تركيز محلول النشادر C_0 ثم استنتج الحجم V_0 .

<u>المعطيات :</u>

$$V_M = 22.4\ L/mol \quad , \quad pKa(NH_4^+/NH_3) = 9.2$$

حل التمرين

1- أ- معادلة تفاعل المعايرة :

$$NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)} = NH^+_{4(aq)} + H_2O_{(l)}$$

ب- إثبات أن تفاعل المعايرة تام :

$$K = \frac{[NH_4^+]_f}{[NH_3]_f[H_3O^+]_f} = \frac{1}{Ka(NH_4^+/NH_3)}$$

$$\cdot pKa = 9,2 \rightarrow Ka = 10^{-9,2} = 6,30 \times 10^{-10}$$

إذن :

$$K = \frac{1}{6,30 \times 10^{-10}} = 1,58 \times 10^{9}$$

نلاحظ $K \gg 10^4$ ، إذن تفاعل المعايرة تام .

جـ- معادلة تفاعل النشادر مع الماء :

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = NH^+_{4(aq)} + HO^-_{(aq)}$$

* عبارة $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ بدلالة τ_f :

نمثل جدول التقدم :

		NH_3	$+ H_2O$	$= NH_4^+$	$+ HO^-$
الابتدائية	$x=0$	$n_0 = C_bV_b$	بزيادة	0	0
الانتقالية	x	$CV - x$	بزيادة	x	x
النهائية	x_f	$CV - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

لدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} \rightarrow x_f = \tau_f \cdot x_{max}$$

نفرض أن التفاعل تام :

$$CV - x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = CV$$

اعتمادا على جدول التقدم :

- $[NH_3] = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV - \tau_f CV}{V} = \frac{CV(1-\tau_f)}{V} = C(1-\tau_f)$

- $[NH_4^+] = \frac{x_f}{V}$

ومنه :

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{C(1-\tau_f)}{\tau_f \times C} \rightarrow \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{1-\tau_f}{\tau_f}$$

4- قيمة τ_f :

لدينا سابقا :

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{1-\tau_f}{\tau_f} \rightarrow \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{1}{\tau_f} - 1$$

$$\frac{1}{\tau_f} = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} + 1 \rightarrow \tau_f = \frac{1}{\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} + 1}$$

من جهة أخرى لدينا :

$$Ka = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \rightarrow \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{Ka}{[H_3O^+]}$$

- $pH = 9,5 \rightarrow [H_3O^+]_f = 10^{-9,5} = 3,16 \times 10^{-10}$

- $pKa = 9,2 \rightarrow Ka = 10^{-9,2} = 6,31 \times 10^{-10}$

ومنه :

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{6,31 \times 10^{-10}}{3,16 \times 10^{-10}} \approx 2$$

بالتعويض في عبارة τ_f نجد :

$$\tau_f = \frac{1}{2+1} = 0,33 \quad (33\%)$$

5- إكمال الجدول :

$$NH_3\% = \frac{[NH_3]}{[NH_3] + [NH_4^+]} \times 100$$

يمكن كتابة :

$$NH_3\% = \frac{1}{\frac{[NH_3] + [NH_4^+]}{[NH_3]}} \times 100 = \frac{1}{\frac{[NH_3]}{[NH_3]} + \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}} \times 100$$

$$NH_3\% = \frac{1}{1 + \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}} \times 100$$

لدينا سابقا :

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]} \rightarrow \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a}$$

ومنه :

$$NH_3\% = \frac{1}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}} \times 100 = \frac{1}{\frac{K_a + [H_3O^+]}{K_a}} \times 100$$

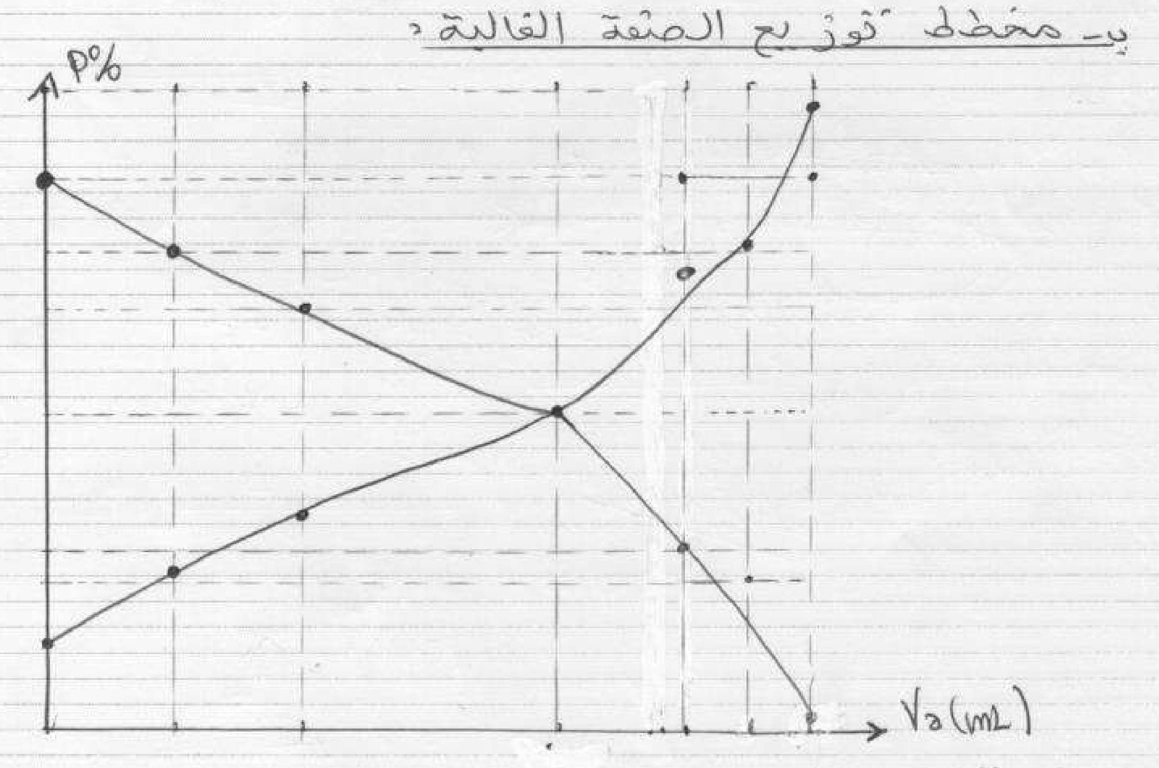
$$NH_3\% = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]} \times 100 = \frac{6,31 \times 10^{-10}}{6,31 \times 10^{-10} - 10^{-pH}} \times 100$$

$$NH_4^+\% = 100\% - NH_3\%$$

ومن خلال هاتين العلاقتين نملأ الجدول حيث نجد :

V_a	0	2	4	8	10	11	12
pH	10	9,7	9,5	9,2	8,8	8,7	7,6
$NH_3\%$	86,32	75,76	66,61	50	28,48	24,03	2,45
$NH_4^+\%$	13,68	24,24	33,38	50	71,72	75,97	97,55

ب- مخطط توزيع الصفة الغالبة :



3- أ- قيمة V_{aE} :

اعتمادا على الجدول يكون الحجم المضاف عند نصف التكافؤ هو $V_{E/2} = 8mL$ لأن عند نصف التكافؤ نكون $NH_3\% = NH_4^+\% = 50\%$

وعليه :

$$V_{aE} = 2V_{E/2} = 2 \times 8 = 16mL$$

7- التركيز C_0 :

عند التكافؤ :

$$C_0 V_b = C_a V_{aE} \rightarrow C_0 = \frac{C_a V_{aE}}{V_b}$$

$$C_0 = \frac{12{,}5 \times 10^{-3} \times 0{,}016}{0{,}020} =$$

الحجم V_0 :

التركيز العينة التي قمنا بمعايرتها هو نفسه تركيز المحلول الابتدائي الذي تحصلنا عليه بإذابة V_0 من غاز النشادر في $V = 200mL$ من الماء المقطر ، لذا نكون :

$$C_0 = \frac{n_0(NH_3)}{V} = \frac{\frac{V(NH_3)}{V_M}}{V} = \frac{V_0}{V_M V} \rightarrow V_0 = C_0 \times V_M . V$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 033

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (***)

1- أثبت أن التركيز المولي C_b لأساس ضعيف جدا في الماء ، يعطى بالعبارة التالية :

$$C_b = 10^{(2pH - pKa - pKe)}$$

2- عند معايرة حمض قوي بأساس قوي ، بين أنه :

- قبل التكافؤ يكون : $pH = -\log\frac{C_aV_a - C_bV_b}{V_a + V_b}$
- بعد التكافؤ يكون : $pH = pKe - \log\frac{V_a + V_b}{C_bV_b + C_aV_a}$

حل التمرين

1- اثبات أن : $C_a = 10^{(2pH - pKa - pKe)}$

نعتبر أساس B ينحل في الماء وفق المعادلة:

$$B + H_2O = BH^+ + HO^-$$

نمثل جدول التقدم لهذا التفاعل:

الحالة		B	$+ H_2O =$	BH^+	$+ HO^-$
ابتدائية	$x=0$	$n_0 = C_b V_b$	بزيادة	0	0
انتقالية	x	$C_b V_b - x$	بزيادة	x	x
نهائية	x_f	$C_b V_b - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

لدينا:

$$Ka = \frac{[B]_f [H_3O^+]_f}{[BH^+]_f}$$

واعتمادا على جدول التقدم:

- $[HO^-] = \frac{x_f}{V_b}$
- $[BH^+] = \frac{x_f}{V_b} = [HO^-]$
- $[B] = \frac{C_b V_b - x_f}{V_b} = C_b - \frac{x_f}{V_b} = C_b - [HO^-]_f$

يصبح:

$$Ka = \frac{(C_b - [HO^-]_f)[H_3O^+]_f}{[HO^-]_f}$$

نضرب ونقسم على $[H_3O^+]_f$ فنجد:

$$Ka = \frac{(C_b - [HO^-]_f)[H_3O^+]_f [H_3O^+]_f}{[HO^-]_f [H_3O^+]_f}$$

$$Ka = \frac{(C_b - [HO^-]_f)[H_3O^+]_f^2}{[HO^-]_f [H_3O^+]_f}$$

بما أن الأساس ضعيف جداً يمكن اعتبار

$$C_b - [HO^-]_f \approx C_b$$

ومنه يصبح :

$$K_a = \frac{C_B [H_3O^+]_f^2}{K_e}$$

$$\log K_a = \log C_b + \log [H_3O^+]_f^2 - \log K_e$$

$$\log K_a = \log C_b + 2\log [H_3O^+]_f - \log K_e$$

$$\log C_b = -2\log [H_3O^+]_f + \log K_a + \log K_e$$

$$\log C_b = +2(\underbrace{-\log [H_3O^+]_f}_{pH}) - (\underbrace{-\log K_a}_{pKa}) - (\underbrace{-\log K_e}_{pKe})$$

$$\log C_b = 2pH - pKa - pKe$$

$$C_b = 10^{2pH - pKa - pKe}$$

* اثبات $pH = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$ قبل التكافؤ

- قبل التكافؤ عند معايرة حمض قوي بأساس قوي لم تختفي كليا شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ الموجودة بالبيشر كليا بعد ، لأن كمية شوارد الهيدروكسيد HO^- المضافة قبل التكافؤ تتفاعل كليا مع جزء من كمية H_3O^+ الموجودة بالبيشر .

- من معادلة التفاعل المنمذج لهذه المعايرة والمعبر عنها بالمعادلة :

$$HO^- + H_3O^+ = 2H_2O$$

يتضح أن كمية H_3O^+ المتفاعلة مساوية كمية HO^- المضافة (قبل التكافؤ) لذلك يمكن كتابة :

$$\underset{\text{متبقية}}{n(H_3O^+)} = n_0(H_3O^+) - \underset{\text{متفاعلة}}{n(H_3O^+)}$$

$$\underset{\text{متبقية}}{n(H_3O^+)} = n_0(H_3O^+) - \underset{\text{مضافة}}{n(HO^-)}$$

$$[H_3O^+]_f (V_a + V_b) = C_a V_a - C_b V_b \rightarrow [H_3O^+]_f = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$$

$$-\log [H_3O^+]_f = -\log \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b} \rightarrow pH = -\log \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$$

* اثبات $pH = pKe + \log \frac{V_a + V_b}{C_bV_b + C_aV_a}$ بعد التكافؤ :

في هذه المرحلة تتفاعل كل كمية H_3O^+ الموجودة في البيشر ، مع جزء من كمية HO^- المضافة والتي يتبقى منها كمية مقدارها :

$$\underset{\text{متبقية}}{n(HO^-)} = \underset{\text{مضافة}}{n_0(HO^-)} - \underset{\left(\substack{\text{متفاعلة} \\ H_3O^+ \text{ مع}}\right)}{n(HO^-)}$$

$$\underset{\text{متبقية}}{n(HO^-)} = n_0(HO^-) - \underset{\text{متفاعلة}}{n(H_3O^+)}$$

$$[HO^-](V_a + V_b) = C_bV_b - C_aV_a$$

$$[HO^-] = \frac{C_bV_b - C_aV_a}{V_a + V_b}$$

$$\frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{C_bV_b - C_aV_a}{V_a + V_b}$$

$$\log \frac{Ke}{[H_3O^+]} = \log \frac{C_bV_b - C_aV_a}{V_a + V_b}$$

$$\log Ke - \log[H_3O^+] = \log \frac{C_bV_b - C_aV_a}{V_a + V_b}$$

$$-pKe + pH = \log \frac{C_bV_b - C_aV_a}{V_a + V_b}$$

$$pH = pKe + \log \frac{C_bV_b - C_aV_a}{V_a + V_b}$$

$$pH = pKe - \log \frac{V_a + V_b}{C_bV_b - C_aV_a}$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 034

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2014 – علوم تجريبية) (**)

في حصة الأعمال التطبيقية، طلب الأستاذ من تلامذته تحضير محاليل مائية لأحد الأحماض الصلبة HA بتراكيز مولية مختلفة وقياس pH كل محلول في درجة الحرارة $25°C$ ، فكانت النتائج كالتالي:

$c(mol/L)$	$1,0\cdot10^{-2}$	$5,0\cdot10^{-3}$	$1,0\cdot10^{-3}$	$5,0\cdot10^{-4}$	$1,0\cdot10^{-4}$
pH	3,10	3,28	3,65	3,83	4,27
$[H_3O^+]_{éq}\ (mol\cdot L^{-1})$					
$[A^-]_{éq}\ (mol\cdot L^{-1})$					
$[HA]_{éq}\ (mol\cdot L^{-1})$					
$Log\dfrac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}$					

1) أعط بروتوكولا تجريبيا توضح فيه كيفية تحضير محلولا للحمض الصلب HA تركيزه المولي c وحجمه V.

2) عرّف الحمض HA حسب برونشتد واكتب معادلة تفاعله مع الماء.

3) أكمل الجدول السابق.

4) جد عبارة pH المحلول المائي للحمض HA بدلالة الثابت pK_a للثنائية (HA/A^-).

5) أ- ارسم المنحنى: $pH = f\left(Log\dfrac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}\right)$ واكتب معادلته.

ب- حدّد بيانيا قيمة الثابت pK_a للثنائية (HA/A^-) ثم استنتج صيغة الحمض HA من الجدول التالي:

الثنائية	$HCOOH/HCOO^-$	$C_2H_5COOH/C_2H_5COO^-$	$C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$
pK_a	3,8	4,87	4,2

جـ- رتّب هذه الأحماض حسب تزايد قوتها الحمضية مع التعليل.

حل التمرين

1- البروتوكول التجريبي:

- نحسب أولا الكتلة m من الحمض HA اللازم حلها في الحجم V من الماء المقطر للحصول على محلول الحمض تركيزه C من العلاقة:

$$C = \frac{n_0(HA)}{V} = \frac{\frac{m_0}{M}}{V} = \frac{m_0}{MV} \rightarrow m_0 = C.V.M$$

- بواسطة ميزان الكتروني و جفنة نزن الكتلة m_0 المحسوبة بعد ضبط الميزان على الدرجة صفر بعد وضع الجفنة.

- نضع الكتلة التي قمنا بوزنها في حوجلة عيارية تحتوي على الحجم V من الماء المقطر ، ثم تخلط المزيج بواسطة قضيب زجاجي.

2- تعريف الحمض HA:

- حسب برونشتد الحمض هو كل فرد كيميائي قادر على فقدان بروتون H^+ أو أكثر خلال تفاعل كيميائي

- ينحل الحمض مع الماء وفق المعادلة:

$$HA + H_2O = A^- + H_3O^+$$

3- إكمال الجدول:

نملأ الجدول اعتمادا على العلاقتين:

- $[H_3O^+] = 10^{-PH}$
- $[A^-] = [H_3O^+]$
- $[HA] = C - [H_3O^+]_f$

c (mol/L)	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$5{,}0 \times 10^{-3}$	$1{,}0 \times 10^{-3}$	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$
pH	3,10	3,28	3,65	3,83	4,27
$[H_3O^+]$ (mol/L)	$7{,}94 \times 10^{-4}$	$5{,}25 \times 10^{-4}$	$2{,}24 \times 10^{-4}$	$1{,}48 \cdot 10^{-4}$	$5{,}87 \cdot 10^{-5}$
$[A^-]$ (mol/L)	$7{,}94 \times 10^{-4}$	$5{,}25 \times 10^{-4}$	$2{,}24 \times 10^{-4}$	$1{,}48 \cdot 10^{-4}$	$5{,}87 \cdot 10^{-5}$
$[HA]$ (mol/L)	$9{,}21 \cdot 10^{-3}$	$4{,}84 \cdot 10^{-3}$	$7{,}76 \times 10^{-4}$	$3{,}52 \times 10^{-4}$	$4{,}63 \times 10^{-5}$
$\log\frac{[A^-]}{[HA]}$	-1,06	-0,93	-0,53	-0,37	0,06

- المنحنى : $pH = f\left(\log\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$:

pH

0,5

0

0,1

$\log\frac{[A^-]}{[HA]}$

4 - عبارة الـ pH بدلالة Ka :

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

$$\log K_a = \log\frac{[A^-]}{[HA]} + \log[H_3O^+]$$

$$-\log K_a = -\log\frac{[A^-]}{[HA]} - \log[H_3O^+]$$

$$pK_a = -\log\frac{[A^-]}{[HA]} + pH$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

5- رسم المنحنى (الشكل السابق)

- معادلة المنحنى :

المنحنى $pH = f(\log\frac{[A^-]}{[HA]})$ عبارة عن مستقيم لا يمر من المبدأ معادلته من الشكل :

$$pH = A \log\frac{[A^-]}{[HA]} + B$$

ب- قيمة الـ pKa :

بيانيا :

$$pH = A \log\frac{[A^-]}{[HA]} + B$$

نظريا ومما سبق :

$$pH = \log\frac{[A^-]}{[HA]} + pKa$$

بالمطابقة :

$$pKa = B$$

من البيان : $B =$

$$B = (8{,}4 \times 0{,}5) = 4{,}2$$

إذن : $pKa = 4{,}2$

- صيغة الحمض :

القيمة $pKa = 4{,}2$ توافق في الجدول الحمض C_6H_5COOH وهي صيغة الحمض HA .

جـ- ترتيب حسب تزايد قوتها الحمضية :

يكون الحمض أقوى كلما كان pKa أقل وعليه :

$$\underset{HCOOH}{3{,}8} \longrightarrow \underset{C_6H_5COOH}{4{,}2} \longrightarrow \underset{C_2H_5COOH}{4{,}87} \longrightarrow pH$$

تمارين مقترحة

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

3AS U04 - Exercice 035

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

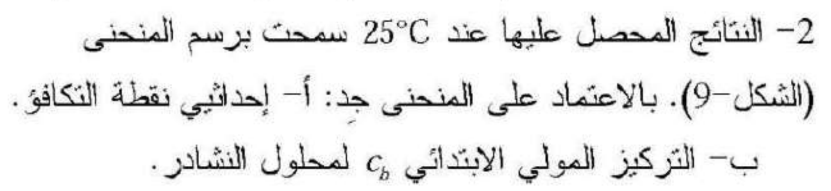
السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2014 – رياضيات) (**)

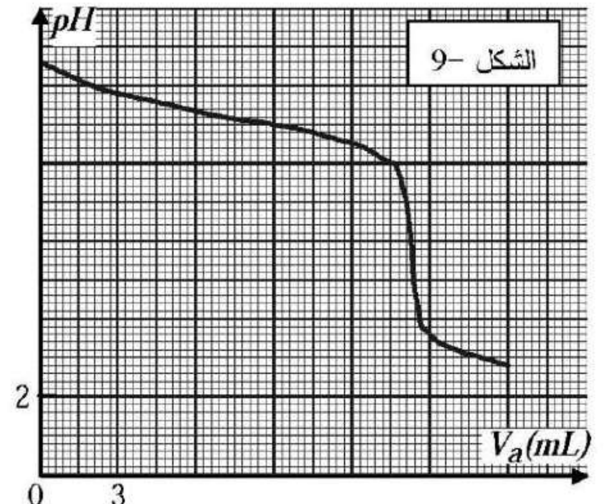
نريد تحديد تجريبيا التركيز المولي c_b لمحلول مائي (S) للنشادر NH_3 عن طريق المعايرة الـ pH مترية، لذلك نعاير حجما $V_b = 20mL$ من المحلول (S) بواسطة حمض كلور الماء $(H_3O^+ + Cl^-)_{aq}$ تركيزه المولي $c_a = 0,015 mol.L^{-1}$

1- أ- أعط البروتوكول التجريبي لهذه المعايرة مع رسم تخطيطي للتجهيز المستعمل.

ب- أنجز جدول تقدم التفاعل الذي ينمذج التحول الكيميائي الحادث بين محلول النشادر وحمض كلور الماء.



2- النتائج المحصل عليها عند 25°C سمحت برسم المنحنى (الشكل-9). بالاعتماد على المنحنى جِد: أ- إحداثيي نقطة التكافؤ.



ب- التركيز المولي الابتدائي c_b لمحلول النشادر.

جـ- قيمة الـ pKa للثنائية (NH_4^+ / NH_3).

3- احسب قيمة ثابت التوازن K لهذا التفاعل.

4- عند إضافة حجم $V_a = 9mL$ من المحلول الحمضي:

أ – احسب النسبة $\frac{[NH_3]_f}{[NH_4^+]_f}$ للمزيج التفاعلي النهائي.

ب – عبّر عن النسبة السابقة بدلالة c_b و V_b و التقدم النهائي x_f.

جـ – احسب قيمة نسبة التقدم النهائي τ_f لتفاعل المعايرة عند الإضافة السابقة. ماذا تستنتج ؟

حل التمرين

1- أ- البروتوكول التجريبي للمعايرة:

- نملأ السحاحة بمحلول كلور الماء و نضبط مستوى المحلول عند التدريجة صفر
- نسحب باستعمال ماصة عيارية حجما V_0 من محلول النشادر ونضعه في بيشر الذي يوضع بدوره فوق المخلاط المغناطيسي
- نعاير الـ pH متر باستعمال محلولين موقيين مختلفين على الأقل لهما pH معلوم.
- نغسل جيدا مسرى جهاز الـ pH متر بالماء المقطر ونجففه ثم نغمره بحذر في البيشر الذي يحتوي على محلول النشادر ونبدأ في إضافة المحلول الحمضي من السحاحة في البيشر
- نقيس قيمة الـ pH بالنسبة لكل حجم مضاف والنتائج المتحصل عليها تدون في جدول يسمح برسم المنحنى $pH = f(V)$.

ب- جدول التقدم:

الحالة	التقدم	NH_3 +	H_3O^+ =	NH_4^+ +	H_2O
ابتدائية	$x=0$	$n_{0b}=C_bV_b$	$n_{0a}=C_aV_a$	0	بوفرة
انتقالية	x	$C_bV_b - x$	$C_aV_a - x$	x	
نهائية	x_f	$C_bV_b - x_f$	$C_aV_a - x_f$	x_f	

جـ- أ- إحداثيي نقطة التكافؤ:

$$E\,(V_{aE} = 14,4\,mL \;,\; pH_E = 5,8)$$

د- قيمة الـ pKa:

من نقطة نصف التكافؤ:

$$pKa = pH_{1/2} = 9,2$$

3- ثابت التوازن :

$$K = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H_3O^+]} = \frac{1}{K_a}$$

$$K = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{10^{-9,2}} = 10^{9,2} = 1,58 \times 10^9$$

4- القيمة $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ عند إضافة $V_a = 9\ mL$:

$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

$$\log K_a = \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} + \log [H_3O^+]$$

$$-\log K_a = -\log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} - \log [H_3O^+]$$

$$pK_a = -\log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} + pH$$

$$\log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = pH - pK_a \rightarrow \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10^{pH - pK_a}$$

من البيان :

$$V_a = 9\ mL \longrightarrow pH = 9$$

ومنه :

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10^{9-9,2} = 0,63$$

د- عبارة $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ بدلالة C_a ، V_b ، x_f :

اعتماداً على جدول التقدم :

- $[NH_3] = \frac{C_b V_b - x_f}{V}$

- $[NH_4^+] = \frac{x_f}{V}$

ومنه :

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{\frac{C_b V_b - x_f}{V}}{\frac{x_f}{V}}$$

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{C_b V_b - x_f}{x_f} \rightarrow \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{C_b V_b}{x_f} - 1$$

• حساب τ_f :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$$

• من العلاقة السابقة

$$\frac{C_bV_b}{x_f} = 1 + \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$x_f = \frac{C_bV_b}{1 + \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}}$$

$$x_f = \frac{0,0108 \times 20.10^{-3}}{1 + 0,63} = 1,325 \cdot 10^{-4}\ mol$$

• $V_a = 9mL < V_{aE}$ ، في هذه الحالة ، المعايرة لم تبلغ التكافؤ بعد وبالتالي فإن H_3O^+ هو المتفاعل المحد ، لذا يكون :

$$C_aV_a - x_{max} = 0 \longrightarrow x_{max} = C_aV_a$$

$$x_{max} = 0,015 \times 9.10^{-3} = 1,35 \cdot 10^{-4}\ mol$$

ومنه :

$$\tau_f = \frac{1,325 \times 10^{-4}}{1,35 \times 10^{-4}} \approx 1$$

نستنتج أن تفاعل المعايرة شبه تام .

تمارين مقترحة

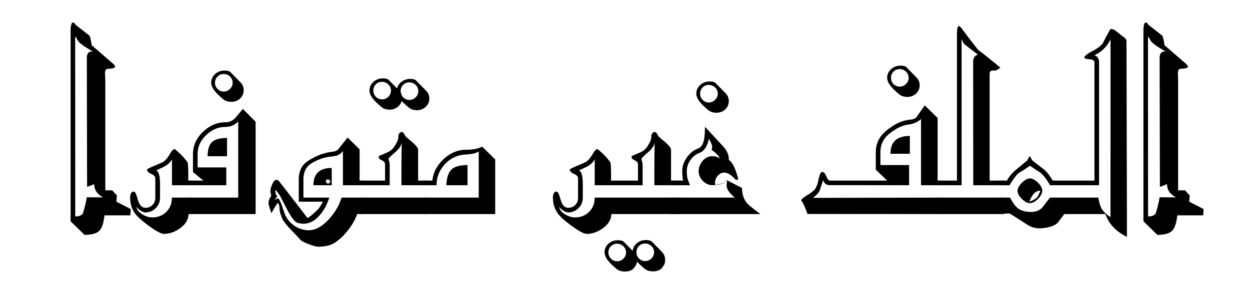
www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

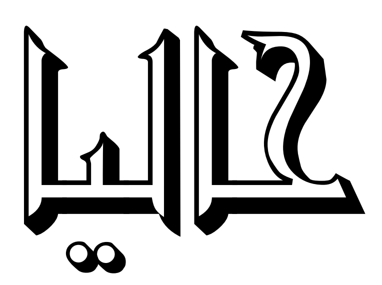
3AS U04 - Exercice 036

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (**)





في أقرب وقت إن شاء اللّه

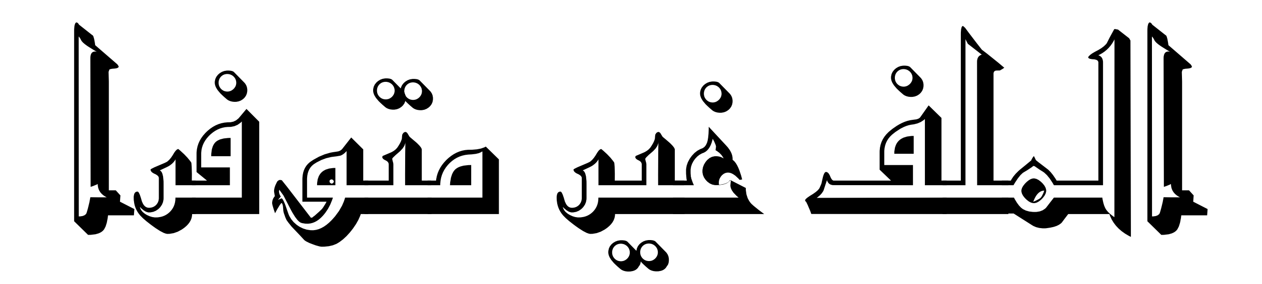
تمارين مقترحة

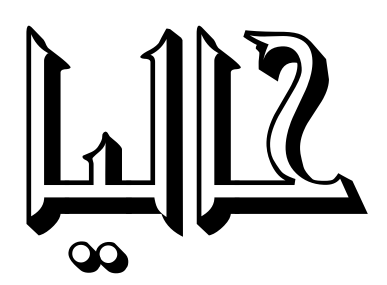
www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

3AS U04 - Exercice 037 المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (**)





في أقرب وقت إن شاء اللّه

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 038

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (**)

الهيليانتين هو كاشف ملون . الشكل حمض $HIn_{(aq)}$ هو أحمر و الشكل أساس $In^-_{(aq)}$ هو أصفر.

1- أكتب معادلة تفاعل الهيليانتين مع الماء .

2- أكتب عبارة ثابت الحموضة Ki للثنائية $(HIn_{(aq)}/In^-_{(aq)})$ ، ثم أثبت :

$$pH = pKi + \log\frac{[In^-]}{[HIn]}$$

3- إن محلولا يأخذ اللون الأحمر عند إضافة بعض قطرات من الهيليانتين إذا كان $[HIn] > 10[In^-]$ ، و يأخذ اللون الأصفر إذا كان $[In^-] > 10[HIn]$.

أ- عين مجال التغير اللوني للهليانتين.

ب- لون الهليانتين برتقالي . ماذا تلاحظ ؟

جـ- لماذا نضيف فقط بضع قطرات من الكاشف الملون في المحلول ؟

3- نضيف بضع قطرات من الهيليانتين في محلول حمض كلور الهيدروجين تركيزه $[H_3O^+] = 10^{-2}$ mol/L .

ما هو لون الهيليانتين ؟

يعطى : $pKi(HIn/In^-) = 3.8$.

حل التمرين

1- معادلة تفاعل الفينول فتالين مع الماء :

$$HIn + H_2O = In^- + H_3O^+$$

- عبارة ثابت الحموضة Ki وإثبات العلاقة :

$$Ki = \frac{[In^-]_f [H_3O^+]_f}{[HIn]_f}$$

$$\log Ki = \log \frac{[In^-]_f}{[HIn]_f} + \log [H_3O^+]_f$$

$$-\log Ki = -\log \frac{[In^-]}{[HIn]} - \log [H_3O^+]$$

$$pKi = -\log \frac{[In^-]}{[HIn]} + pH$$

$$pH = pKi + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

3- أ- مجال التغير اللوني للفينول فتالين :

مجال تغير اللون بالأحمر (لون HIn) هو :

$$[HIn] > 10 [In^-]$$

وعليه :

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} > 10$$

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} < \frac{1}{10}$$

$$\log \frac{[In^-]}{[HIn]} < \log \frac{1}{10}$$

$$\log\frac{[In^-]}{[HIn]} < -\log 10$$

$$\log\frac{[In^-]}{[HIn]} < -1$$

$$\underbrace{pKi + \log\frac{[In^-]}{[HIn]}}_{pH} < pKi - 1$$

اذن مجال تغير لون الهيليانتين بالأحمر هو :

$$pH < pKi - 1$$

$$pH < 3,8 - 1 \rightarrow pH < 2,8$$

* مجال تغير لون الهيليانتين بالاصفر (لون In^-) :

$$[In^-] > 10\,[HIn]$$

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} > 10$$

$$\log\frac{[In^-]}{[HIn]} > \log 10$$

$$\log\frac{[In^-]}{[HIn]} > 1$$

$$\underbrace{pKi + \log\frac{[In^-]}{[HIn]}}_{pH} > pKi + 1$$

اذن مجال تغير لون الهيليانتين بالاصفر هو :

$$pH > pKi + 1$$

$$pH > 3,8 + 1 \rightarrow pH > 4,8$$

ب- لون الكاشف برتقالي ، نلاحظ أن لونه هو مزيج من اللون الاحمر (لون الحمض HIn) و اللون الاصفر (لون الأساس In^-) .

جـ - نضيف بضع قطرات من الكاشف الملون في المحلول (كمية قليلة)، لأن الكاشف له خصائص حمض - أساس، وعندما نضيف كمية معتبرة منه يؤثر على المحلول الذي أضفنا له الكاشف من حيث قيمة الـ pH.

3 - لون الكاشف :

المحلول الذي أضفنا له الكاشف يكون فيه :

$[H_3O^+] = 10^{-2} \, mol/L \rightarrow pH = 2$

نلاحظ أن : $pH < 2,8$ ،

اذن لون كاشف الهليانتين في المحلول هو أحمر .

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

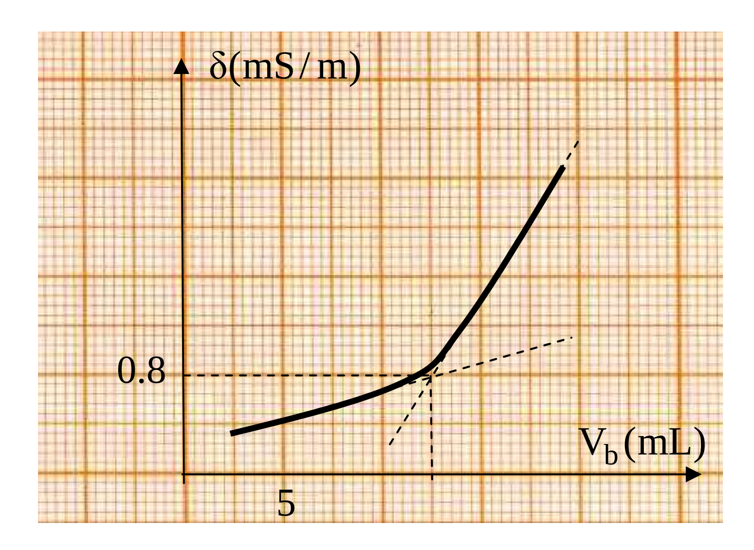
3AS U04 - Exercice 039

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (**)

يوضع في بيشر حجم $V_a = 20.0$ mL من محلول (A) لحمض الميثانويك $HCOOH_{(aq)}$ تركيزه C_a ، نعاير باستعمال قياس الناقلية هذا المحلول بمحلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+ + HO^-)$ تركيزه $C_b = 0.2$ mol/L فنحصل على البيان التالي :



1- أكتب معادلة التفاعل الكيميائي الحادث أثناء المعايرة .

2- حدد بيانيا إحداثيي نقطة التكافؤ (V_{bE} , σ_E) .

3- أحسب التركيز C_a لمحلول حمض الميثانويك الذي قمنا بمعايرته .

4- أنشئ جدول تقدم تفاعل المعايرة .

5- بتطبيق قانون كولروش و بالاعتماد على جدول التقدم أثبت أن عبارة الناقلية النوعية σ_E للوسط التفاعلي عند التكافؤ يعبر عنها بالعلاقة :

$$\delta_E = (\lambda(HCOO^-) + \lambda(Na^+))\frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}}$$

يهمل تركيز شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ أمام التراكيز الأخرى .

6- بالاستعانة بعبارة σ_E جد قيمة $\lambda(Na^+)$ مقدرا ذلك بـ $mS.m^2/mol$.

يعطى : $\lambda(HCOO^-) = 5.4\ mS.m^2/mol$

حل التمرين

1- معادلة تفاعل المعايرة :

$$H-COOH + HO^- = HCOO^- + H_2O$$

2- احداثيي نقطة التكافؤ :

$$(V_{bE} = 12\ mL \quad , \quad \sigma_E = 88\ mS/m)$$

3- التركيز C_a لمحلول حمض الايثانويك .

عند التكافؤ

$$C_aV_a = C_bV_{bE} \longrightarrow C_a = \frac{C_bV_{bE}}{V_a}$$

$$C_a = \frac{0,2 \times 12,5 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 0,125\ mol/L$$

4- جدول تقدم تفاعل المعايرة :

الحالة	التقدم	$H-COOH$ +	HO^- =	$H-COO^-$ +	H_2O
ابتدائية	$x=0$	C_aV_a	C_bV_b	0	بوفرة
انتقالية	x	$C_aV_a - x$	$C_bV_b - x$	x	
نهائية	x_E	$C_aV_a - x_E$	$C_bV_b - x_E$	x_E	

5- اثبات أن : $\sigma_E = \left(\lambda(HCOO^-) + \lambda(Na^+)\right)\frac{C_bV_{bE}}{V_a + V_{bE}}$

اثناء المعايرة يحتوي الوسط التفاعلي على الشوارد $H-COO^-$ ، Na^+ ، H_3O^+ (المهملة) ، نشير إلى أن لا وجود للشوارد HO^- المضافة ، لذا نكتب :

$$\sigma_E = \lambda(HCOO^-)[HCOO^-]_E + \lambda(Na^+)[Na^+]_E$$

• شوارد Na^+ لم تدخل التفاعل لذا تكون :

$$[Na^+]_E = \frac{n_E(Na^+)}{V_a + V_{aE}} = \frac{n_0(Na^+)}{V_a + V_{aE}} = \frac{C_bV_{bE}}{V_a + V_{bE}}$$

حيث $n_0(Na^+)$ هي كمية Na^+ الموجودة في محلول NaOH المعاير
قبل المضاف عند التكافؤ .
- اعتمادا على التقدم :

$$\bullet \; [HCOO^-]_E = \frac{x_E}{V}$$

و حيث أن
$$[HO^-]_E = 0 \rightarrow C_b V_{bE} - x_E = 0 \rightarrow x_E = C_b V_{bE}$$

ومنه يصبح :

$$\sigma_E = \lambda(HCOO^-) \frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}} + \lambda(Na^+) \frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}}$$

إذن :

$$\sigma_E = \left(\lambda(HCOO^-) + \lambda(Na^+)\right) \frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}}$$

ج- قيمة $\lambda(Na^+)$:
من عبارة σ_E السابقة :

$$\lambda(HCOO^-) + \lambda(Na^+) = \frac{\sigma_E (V_a + V_{bE})}{C_b V_{bE}}$$

$$\lambda(Na^+) = \frac{\sigma_E (V_a + V_{bE})}{C_b V_{bE}} - \lambda(HCOO^-)$$

$$\lambda(Na^+) = \frac{0,8 \times 10^{-3} (20 + 12,5) \times 10^{-3}}{0,2 \times 12,5 \times 10^{-3}} - 5,4 \times 10^{-3}$$

$$\lambda(Na^+) = 5 \cdot 10^{-3} \, S \, m^2/mol = 5 \, mS \cdot m^2/mol$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 046

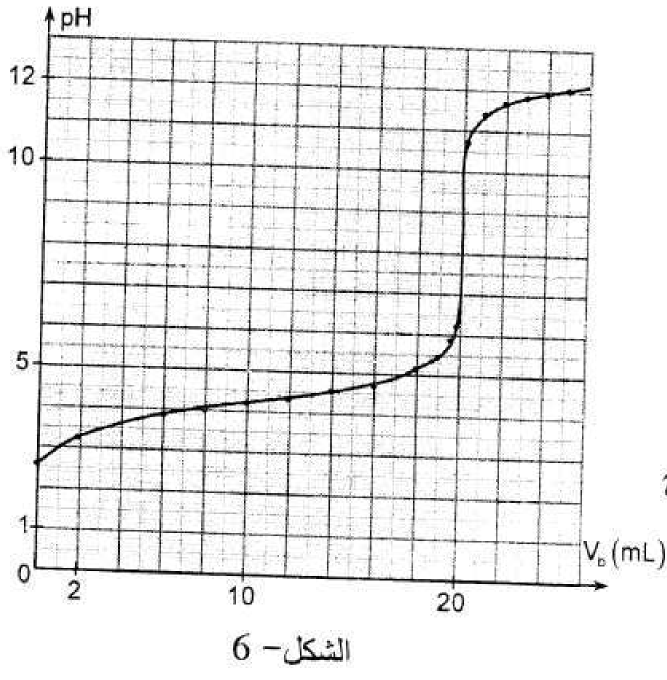
المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2015 – علوم تجريبية) (**)

التمرين التجريبي: (04 نقاط)

نعاير حجما $V_a = 20\ mL$ من محلول مائي لحمض البنزويك $C_6H_5CO_2H$ تركيزه المولي C_a مجهول بمحلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم $\left(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}\right)$ تركيزه المولي $C_b = 10^{-1}\ mol.L^{-1}$. النتائج المتحصل عليها مكنت من رسم البيان $pH = f(V_b)$ (الشكل– 6) حيث V_b هو حجم الأساس المسكوب:



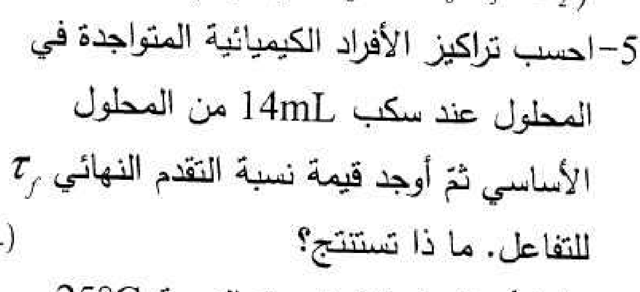
الشكل– 6

1- اكتب معادلة تفاعل المعايرة الحادث.

2- حدّد بيانيا إحداثيي نقطة التكافؤ E .

3- احسب التركيز المولي C_a للحمض.

4- عيّن بيانيا قيمة pK_a للثنائية: $(C_6H_5CO_2H / C_6H_5CO_2^-)$.



5- احسب تراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول عند سكب $14mL$ من المحلول الأساسي ثمّ أوجد قيمة نسبة التقدم النهائي τ_f للتفاعل. ما ذا تستنتج؟

علما أن المعايرة تمت عند الدرجة $25°C$.

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 041

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2015 – علوم تجريبية) (**)

I– نحضر محلولا مائياً لحمض الميثانويك HCOOH حجمه V وتركيزه المولي $C = 10^{-2}$ mol/L و له $pH = 2,9$ عند الدرجة 25°C.

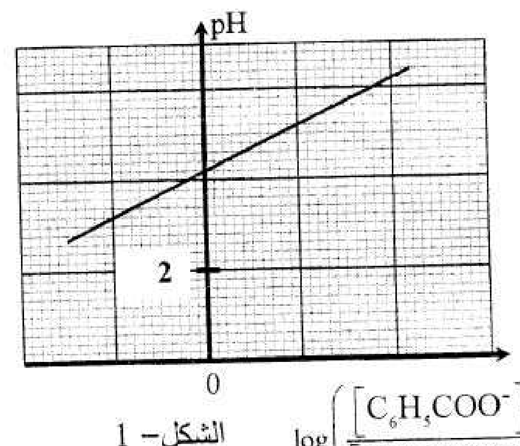
1– اكتب معادلة انحلال حمض الميثانويك في الماء واذكر الثنائيتين (أساس/حمض) الداخلتين في التفاعل.

2– أنشئ جدول تقدم التفاعل.

3– احسب نسبة التقدم النهائي τ_f للتفاعل. ماذا تستنتج؟

4– احسب قيمة الـ pK_a للثنائية $HCOOH/HCOO^-$.

II– نحضّر عدّة محاليل من حمض البنزويك C_6H_5COOH مختلفة التراكيز C ونحسب في كل مرة النسبة $\frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]}$ لنرسم البيان $pH = f\left(\log \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]}\right)$ المبين بالشكل–1.



الشكل –1

1– اكتب عبارة K_a، ثابت الحموضة للثنائية $(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-)$.

2– أوجد علاقة pH المحلول بدلالة pK_a للثنائية $(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-)$ والنسبة $\frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]}$.

3– اعتمادا على البيان، استنتج قيمة الثابت pK_a للثنائية: $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$.

4– أي الحمضين أقوى HCOOH أم C_6H_5COOH إذا علمت أنّ لهما نفس التركيز المولي؟ برّر إجابتك.

حل التمرين

تمارين مقترحة

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

3AS U04 - Exercice 042

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2015 – رياضيات) (**)

تتعرض أغلب الأجهزة الكهرومنزلية مثل المسخن المائي وآلة تقطير القهوة إلى ترسبات كلسية يمكن إزالتها باستعمال منظفات (détartrants) تجارية، يفضل استعمال المنظفات التي تحتوي على حمض اللاكتيك $C_3H_6O_3$ نظرا لفعاليته وعدم تفاعله مع مكونات الأجهزة وتحلله بسهولة في الطبيعة، إضافة إلى كونه غير ملوث للبيئة.

كُتب على لاصقة قارورة المنظف التجاري المعلومات التالية:

- النسبة المئوية الكتلية لحمض اللاكتيك في المنظف $P=45\%$.
- يستعمل المنظف التجاري المركز مع التسخين.
- الكتلة المولية الجزيئية لحمض اللاكتيك $M(C_3H_6O_3)=90g/mol$.
- الكتلة الحجمية للمنظف التجاري $\rho = 1,13kg/L$.

1- نحضر حجما $V=500mL$ من محلول مائي لحمض اللاكتيك تركيزه $C=1,0\times10^{-1}mol/L$ ، أعطى قياس pH هذا المحلول القيمة $pH=2,4$ عند الدرجة $25°C$.

أ- اكتب المعادلة الكيميائية المنمذجة لتفاعل حمض اللاكتيك مع الماء.

ب- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل.

جـ- احسب تراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول عند التوازن عدا الماء.

د- احسب ثابت الحموضة pKa للثنائية $(C_3H_6O_3/C_3H_5O_3^-)$.

2- بهدف التحقق من النسبة المئوية الكتلية لحمض اللاكتيك في المنظف التجاري المركز ، نمدده 100 مرة فنحصل على محلول (S_a) لحمض اللاكتيك تركيزه المولي C_a . نعاير حجما $V_a=10mL$ من المحلول (S_a) بواسطة محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم $(Na^+_{(aq)}+HO^-_{(aq)})$ تركيزه $C_b=2,0\times10^{-2}mol/L$. نصل إلى نقطة التكافؤ عند إضافة الحجم $V_{bE}=28,3mL$.

أ- اكتب المعادلة الكيميائية المنمذجة لتفاعل المعايرة.

ب- احسب قيمة C_a ، واستنتج قيمة C_0 التركيز المولي للمنظف التجاري المركز.

جـ- احسب النسبة المئوية الكتلية لحمض اللاكتيك في المنظف التجاري. ماذا تستنتج ؟

تعطى الكتلة الحجمية للماء $\rho_0 = 1kg/L$

حل التمرين

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 043

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (بكالوريا 2015 – رياضيات) (**)

تُستعمل المنتوجات الصناعية الأزوتية في المجال الفلاحي لتوفرها على عنصر الأزوت الذي يعد من بين العناصر الضرورية لتخصيب التربة. يحتوي منتوج صناعي على نترات الأمونيوم $NH_4NO_{3(s)}$ كثير الذوبان في الماء .

تُشير لاصقة كيس المنتوج الصناعي الأزوتي إلى النسبة المئوية الكتلية لعنصر الأزوت (33%). القياسات تمّت عند الدرجة $25°C$.

في اللحظة $t = 0$ نمزج حجما $V_1 = 20mL$ من محلول شوارد الأمونيوم $NH^+_{4(aq)}$ تركيزه المولي $C_1 = 0,15mol/L$ مع حجم $V_2 = 10mL$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)})$ تركيزه المولي $C_2 = 0,15mol/L$.

قيس pH المزيج التفاعلي فوجد $pH = 9,2$. ننمذج التحول الحادث بالمعادلة الكيميائية التالية:

$$NH^+_{4(aq)} + HO^-_{(aq)} = NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$$

1- أ- بيّن أن التفاعل السابق هو تفاعل حمض – أساس.

ب- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل. حدّد المتفاعل المحد واستنتج قيمة التقدم الأعظمي x_{max} .

جـ- بيّن أنه عند التوازن: $x_{éq} = 1,5 \times 10^{-3} mol$.

د- احسب النسبة النهائية τ_f لتقدم التفاعل. ماذا تستنتج ؟

2- بهدف التأكد من النسبة المئوية الكتلية لعنصر الأزوت في المنتوج الصناعي، نذيب عينة كتلتها $m = 6g$ منه في حوجلة عيارية، فنحصل على محلول (S_a) حجمه $250mL$. نأخذ حجما $V_a = 10mL$ من المحلول (S_a) ونعايره بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C_b = 0,2mol/L$، نصل إلى نقطة التكافؤ عند إضافة الحجم $V_{bE} = 14mL$.

أ- احسب التركيز المولي C_a للمحلول (S_a)، واستنتج كتلة الأزوت في العينة.

ب- تعرّف النسبة المئوية الكتلية لعنصر الأزوت بأنها: النسبة بين كتلة الأزوت في العينة وكتلة العينة.

- احسب النسبة المئوية الكتلية لعنصر الأزوت في العينة. ماذا تستنتج ؟

تعطى: $M(N) = 14g/mol$ و $M(O) = 16g/mol$ و $M(H) = 1g/mol$ و $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$.

حل التمرين

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U04 - Exercice 044

المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين :

حمض السالسليك أو حمض الأسبرين (2-حمض 2-هيدروكسي بنزويك) يعرف بخصائصه المضادة للإلتهابات و مسكن لآلام المفاصل .

نقوم بتحضير حجم V من محلول مائي لحمض السالسليك الذي نرمز له اختصارا بـ HA ، تركيزه المولي $C = 1.0 \cdot 10^{-2}\ mol.L^{-1}$ ثم نقيس pH المحلول في الدرجة 25°C فنجده $pH = 2.5$.

1- حرف الحمض حسب برونشتد .

2- اكتب معادلة تفاعل حمض السالسليك مع الماء .

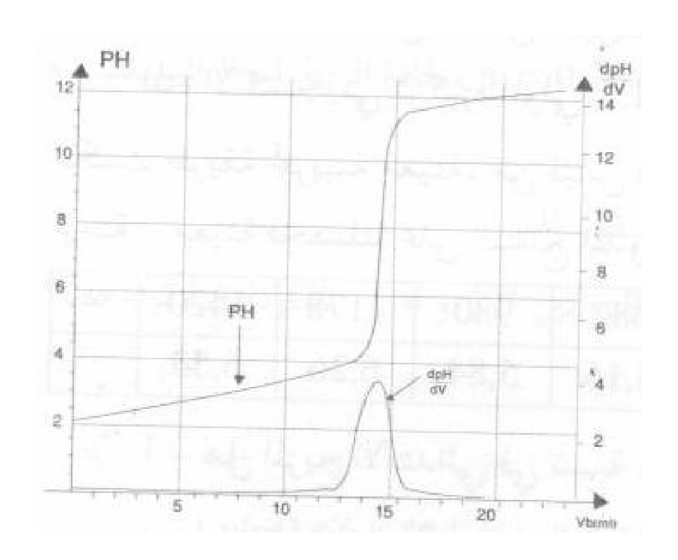
3- مثل جدولا التقدم الممثل لتطور الجملة الكيميائية .

4- عرف ثم أحسب نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل . ماذا تستنتج ؟

5- أعط عبارة كسر التفاعل عند التوازن $Q_{r\ éq}$ لهذا التفاعل بدلالة $[H_3O^+]_f$ و التركيز المولي الابتدائي C ثم بين أن قيمته هي $Q_{réq} = 1.46 \cdot 10^{-3}$.

6- كيف يسمى كسر التفاعل عند التوازن ؟ هل تتعلق قيمته بالشروط الابتدائية ؟

7- نريد معايرة حمض السالسليك بعد شراءه من الصيدلية ، لذا نأخذ عينة منها و نقوم بتمديدها 10 مرات ثم نأخذ 20 mL من المحلول الممدد و نعايرها بواسطة محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم $(Na^+ + HO^-)$ تركيزه المولي $C_b = 0.10\ mol/L$. نسجل pH المزيج بعد كل إضافة لمحلول هيدروكسيد الصوديوم . تسمح التسجيلات برسم المنحنى $pH = f(V_b)$ و استنتاج المنحنى المشتق $\frac{dpH}{dV_b} = f(V_b)$ المبينين في الشكل التالي :



أ- اكتب معادلة التفاعل بين حمض السالسليك و محلول هيدروكسيد الصوديوم باعتبار التفاعل تام .

ب- باستخدام المنحنى (الشكل-1) عين احداثيتي نقطة التكافؤ .

جـ- عرف نقطة التكافؤ و استنتج التركيز المولي لحمض السالسليك في المحلول الممدد ثم في المحلول الصيدلي .

د- حدد من القائمة المقترحة في الجدول ، الكاشف المناسب لهذه المعايرة . علل .

مجال التغير اللوني	الكاشف
3.1 - 4.4	الهيليالتين
4.8 - 6.4	أحمر البرمفيتول
6.0 - 7.6	أزرق البروموتيمول
7.2 - 8.8	أحمر الكريزول
8.2 - 10	فينول فتالين

حل التمرين

1 تعريف الحمض حسب برونشتد :

الحمض هو كل فرد كيميائي جزيئيا كان أم شارديا قادر على تحرير بروتون هيدروجين H^+ أو أكثر خلال تفاعل كيميائي

2- معادلة تفاعل حمض الساليسيليك مع الماء :

$$HA_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

3- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	HA	HO^-	A^-	H_2O
ابتدائية	$x=0$	$n_0=CV$	بزيادة	0	0
انتقالية	x	$CV-x$	بزيادة	x	x
نهائية	x_f	$CV-x_f$	بزيادة	x_f	x_f

4- نسبة التقدم النهائي :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$$

اعتمادا على جدول التقدم وباعتبار التفاعل تام نكون :

$$CV - x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = C$$

لدينا أيضا :

$$[H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [H_3O^+]_f \times V$$

ومنه

$$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f V}{CV} \longrightarrow \tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C}$$

- $pH = 2,5 \rightarrow [H_3O^+]_f = 10^{-2,5} = 3,16 \times 10^{-3}\ mol/L$

- $C = 10^{-2}\ mol/L$

$$\tau_f = \frac{3,16 \times 10^{-3}}{10^{-2}} = 0,316 \quad (31,6\%)$$

$\tau_f < 1$ ، نستنتج أن تفاعل حمض الساليسيليك مع الماء غير تام ، كما أن حمض الساليسيليك هو حمض ضعيف .

5- عبارة Q_{rf} بدلالة $[H_3O^+]_f$ و C :

$$Q_{rf} = \frac{[A^-]_f [H_3O^+]_f}{[HA]_f}$$

اعتماداً على جدول التقدم النهائي :

- $[H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V}$
- $[A^-]_f = \frac{x_f}{V} \longrightarrow [A^-]_f = [H_3O^+]_f$
- $[HA]_f = \frac{CV - x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} \rightarrow [HA]_f = C - [H_3O^+]_f$

بالتعويض في عبارة Q_{rf} :

$$Q_{rf} = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C - [H_3O^+]_f}$$

$$Q_{rf} = \frac{(3{,}16 \times 10^{-3})^2}{10^{-2} - 3{,}16 \times 10^{-3}} = 1{,}46 \times 10^{-3}$$

6- يسمى كسر التفاعل عند حدوث التوازن ثابت التوازن K ، كما يدعى في هذه الحالة (انحلال حمض في الماء) ثابت الحموضة K_a للثنائية (HA/A^-)

- كسر التفاعل لا تتعلق قيمته بالشروط الابتدائية من درجة حرارة و تراكيز ابتدائية .

7- أ- معادلة التفاعل بين حمض الساليسيليك و محلول $NaOH$:

$$HA_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

ب- إحداثيتي نقطة التكافؤ :

$(V_{bE} = 14{,}6\,mL \ , \ pH_E = 7{,}8)$

جـ - تعريف التكافؤ :

عند التكافؤ تتفاعل كل كمية مادة النوع الكيميائي المتفاعل في المحلول المعاير مع كل كمية مادة النوع الكيميائي المتفاعل في المحلول المعاير المضاف عند التكافؤ، أي أن عند التكافؤ يكون التفاعل المنمذج للمعايرة في الشروط الستوكيومترية.

- تركيز حمض السالسيليك في المحلول الممدد :

عند التكافؤ :

$$C_a V_a = C_b V_{bE} \rightarrow C_a = \frac{C_b . V_{bE}}{V_a}$$

عند التكافؤ يبلغ المنحنى $\frac{dpH}{dt} = f(V_b)$ قيمة حدية وعلى هذا الأساس يكون : $V_{bE} = 14,6 mL$.

- يمكن الحصول على نفس النتيجة باستعمال طريقة المماسات اذن :

$$C_a = \frac{0,2 \times 14,6 . 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 7,3 \times 10^{-2} \ mol/L$$

- تركيز حمض السالسيليك في المحلول الصيدلي :

المحلول الممدد المعاير تحصلنا عليه بتمديد عينة من المحلول الصيدلي 10 مرات لذا يكون :

$$C = \frac{C_0}{10} \longrightarrow C_0 = 10 C = 10 \times 7,3 \times 10^{-2} = 0,73 \ mol/L$$

د - الكاشف المناسب للمعايرة هو أحمر الكريزول لأن مجال تغير لونه يتضمن قيمة الـ pH عند التكافؤ (pH=7,8)

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

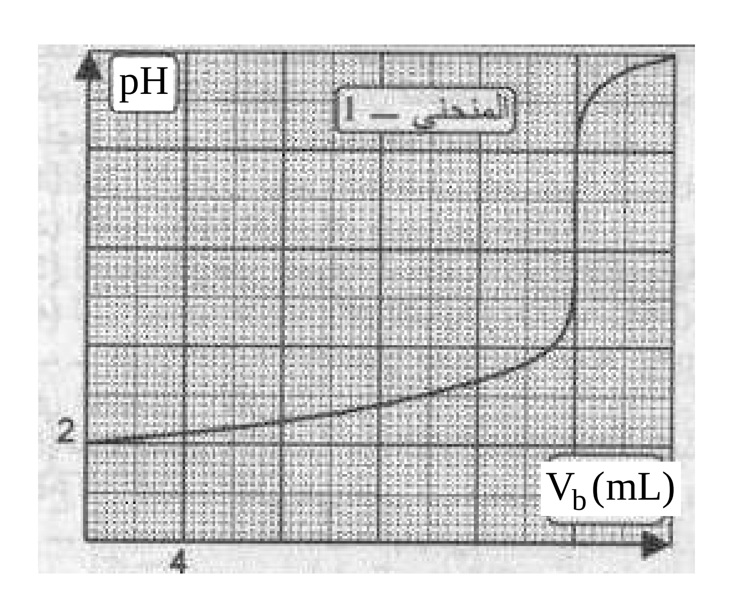
3AS U04 - Exercice 045

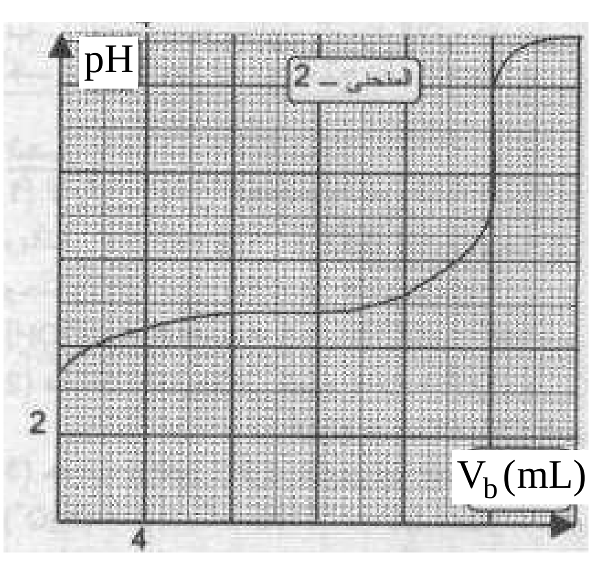
المحتوى المعرفي : تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

السنة الدراسية : 2016/2015

نص التمرين : (**)

نعاير حجما $V_{a1} = 20\ mL$ من محلول غاز كلور الهيدروجين $(H_3O^+ + Cl^-)$ تركيزه المولي C_{a1} بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+ + HO^-)$ تركيزه المولي C_b ، ثم نعاير حجما $V_{a2} = 20\ mL$ من محلول حمض الإيثانويك CH_3COOH تركيزه المولي $C_{A2} = 10^{-2}\ mol/L$ بنفس المحلول الأساسي ، يمثل المنحنيان (1) و (2) تغيرات الـ pH بدلالة حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المضاف في المعايرتين السابقتين .





1- أكتب معادلة تفاعل كل حمض مع الماء .
2- استنتج إحداثيي نقطة التكافؤ في كل منحنى .
3- حدد المنحنى الموافق لكل حمض . علل .
4- ما قيمة الـ pH لكل من المحلولين الحمضيين (قبل المعايرة) ؟
5- اعتمادا على المنحنيين ، أوجد التراكيز المولية C_{a1} ، C_b ، C_{a2} .
6- استعن بالمنحنى المناسب لإيجاد قيمة الـ pK_a للحمض الضعيف .
7- من بين الكواشف التالية المرفقة بمجالات تغير ألوانها بوحجات الـ pH ، ما هو الكاشف الملون المناسب لكل من المعايرتين السابقتين ؟
- الهيليانتين (3.1 - 4.4) .
- أزرق البروموتيمول (6.2 - 7.6) .
- الفينول فتالين (8.0 , 10.1) .

حل التمرين

3- المنحنى الموافق لكل حمض :

المنحنى (1) يوافق معايرة الحمض HCl القوي لأن pH التكافؤ يكون مساوي لـ (7) وهذا يتحقق في حالة معايرة حمض قوي .

- المنحنى (2) يوافق معايرة حمض الإيثانويك لأنه توجد نقطتي انعطاف ، كما أن pH التكافؤ أكبر من 7 وهذا يتحقق في حالة معايرة حمض ضعيف .

4- قيمة الـ pH لكل محلول قبل المعايرة :

من المنحنيين (1) ، (2) :

- $HCl \rightarrow pH=2$
- $CH_3COOH \rightarrow pH=3,4$

1- معادلة تفاعل كل حمض :

- $HCl + H_2O = H_3O^+ + Cl^-$
- $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$

2- إحداثيي نقطة التكافؤ :

باستعمال طريقة : مخيد :

المنحنى (1) ← $(V_{bE} = 20\,mL\,,\ pH_E = 7)$

المنحنى (2) ← $(V_{bE} = 20\,mL\,,\ pH_E = 8,6)$

5- التركيز C_{a1} :

HCl حمض قوي وبالتالي :

$C_{a1} = [H_3O^+]_0$

من المنحنى (1)

$pH_0 = 2 \rightarrow [H_3O^+]_0 = 10^{-2}\,mol/L \rightarrow C_1 = 10^{-2}\,mol/L$

- التركيز C_b :
عند التكافؤ في معايرة HCl المنحنى (1)

$$C_{a1}V_{a1} = C_bV_{bE} \rightarrow C_b = \frac{C_{a1} \times V_{a1}}{V_{bE}}$$

$$C_b = \frac{10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 10^{-2}\ mol/L$$

التركيز C_{a2} :
عند التكافؤ في معايرة CH_3COOH المنحنى (2) :

$$C_{a2}V_{a2} = C_bV_{bE} \rightarrow C_{a2} = \frac{C_bV_{bE}}{V_{a2}}$$

$$C_{a2} = \frac{10^{-2} \times 20 \times 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 10^{-2}\ mol$$

6- pKa الحمض الضعيف :
من المنحنى (2) (معايرة CH_3COOH) ، وعند نقطة نصف التكافؤ أين : $V_b = \frac{V_{bE}}{2}$

$$pKa = pH_{E/2} = 4,8$$

7- الكاشف المناسب للمعايرة :
- معايرة HCl (المنحنى (1) ← $pH_E = 7$)
الكاشف المناسب لهذه المعايرة هو أزرق البروموتيمول لأن مجال تغير لونه يتضمن قيمة الـ pH عند التكافؤ .
- معايرة CH_3COOH (المنحنى (2) ← $pH_E = 8,6$)
الكاشف المناسب لهذه المعايرة هو الفينول فتالين لأن مجال تغير لونه يتضمن قيمة الـ pH عند التكافؤ .